ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1888.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1888

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

FIXATION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE SUR LA TERRE VÉGÉTALE;

Par M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

Les êtres vivants sont formés par des gaz condensés, tirés de l'atmosphère terrestre : oxygène, azote, hydrogène, et composés du carbone. C'est l'acide carbonique de l'air qui leur fournit le carbone, élément dominant de toute constitution organique; fixé d'abord par les végétaux, il passe de là dans les animaux. Quant à l'hydrogène, l'eau, empruntée tant à l'atmosphère qu'au sol terrestre, l'apporte en abondance aux êtres vivants; peut-être aussi, pour une certaine portion, l'ammoniaque de l'air et du sol. L'oxygène, d'autre part, entre dans les organismes vivants sous une triple forme : oxygène libre, oxygène combiné dans l'eau, oxygène combiné dans l'acide carbonique : dans les trois cas, l'atmosphère en est toujours la source fondamentale.

Reste l'azote, ce lien des autres éléments, cet ingrédient essentiel des principes immédiats qui concourent à la génération des plantes et des animaux, aussi bien qu'à la reproduction incessante de leurs tissus et au développement de leurs énergies vitales. L'azote ne saurait être

fourni que par l'atmosphère; mais jusqu'ici on ne sait pas bien comment il est introduit dans les êtres vivants. S'il est vrai que les animaux soient constitués surtout par des principes azotés, il n'est pas moins certain qu'ils ne les fabriquent point eux-mêmes, de toutes pièces. Les carnivores empruntent l'azote à la chair des herbivores, dont ils se nourrissent, et les herbivores à leur tour le prennent aux végétaux. C'est donc à ceux-ci qu'il convient de remonter, pour chercher l'origine première de l'azote des êtres vivants et les mécanismes généraux de sa fixation.

On voit par là pourquoi nulle question n'est plus intéressante en Agriculture que celle de l'origine de l'azote des végétaux, source eux-mêmes de la formation des tissus animaux; nulle question cependant n'est demeurée plus obscure, malgré cent ans d'expériences et de discussions.

Les composés azotés qui concourent à l'entretien de la vie traversent un cycle continuel de transformations, pendant lesquelles quelque portion de leur azote retourne sans cesse à l'état élémentaire. Ce retour a lieu incessamment, quoique à un faible degré, pendant la nutrition des animaux. Il a lieu d'une façon très manifeste, pendant la germination des graines végétales. Il se produit aussi, et surtout après la mort des êtres vivants, pendant le cours des fermentations et putréfactions qui président à la décomposition finale de leurs principes immédiats.

Ainsi la somme de l'azote combiné dans les êtres vivants ne demeure pas constante; elle tendrait au contraire à diminuer sans cesse dans la nature, s'il n'y avait pas des causes compensatrices. Il faut donc qu'il existe des actions inverses, capables de fixer l'azote libre qui se trouve dans l'atmosphère.

Mais la seule action de ce genre qui ait été connue jusqu'à ces derniers temps est la formation de l'acide nitrique par les étincelles électriques, c'est-à-dire par les foudres et les éclairs des orages, action accidentelle et ma-

nifestement insuffisante pour expliquer les phénomènes de la végétation naturelle. Ainsi, par exemple, l'azote nitrique formé dans l'air de nos climats dans l'espace d'une année (1882-1883) s'est élevé à 3^{kg},85 par hectare, d'après les observations faites à Montsouris (*Annuaire pour* 1884, p. 386 et 395); tandis qu'il en faudrait 50^{kg} à 60^{kg} par hectare, pour restituer l'azote enlevé par la récolte annuelle d'une prairie ou d'une forêt. A la vérité, l'étincelle forme également de l'azotite d'ammoniaque, en agissant sur l'azote humide; mais le poids de l'azote ammoniacal, qui résulte de cette décomposition de l'eau, serait tout au plus égal à celui de l'azote de l'acide nitreux ou nitrique, formé en même temps. En fait, il lui est fort inférieur, une portion de l'acide nitrique se formant directement dans l'air par l'union de ses éléments libres, lors de l'action de l'étincelle électrique.

La théorie ingénieuse de la circulation de l'ammoniaque entre l'air, les mers et le sol végétal, proposée par M. Schlœsing, laisserait toujours subsister la difficulté d'origine; car cette ammoniaque n'échapperait pas aux causes générales de destruction des composés azotés, qui interviennent pendant le cycle qu'elle parcourt : sa quantité absolue devrait donc tendre à diminuer incessamment. D'ailleurs la dose d'ammoniaque gazeuse, apportée ainsi par l'atmosphère sur une surface donnée, est tout à fait insuffisante pour expliquer la dose d'azote fixée par le sol, surtout quand on opère loin des villes et dans un air pur : c'est ce que démontrent sans réplique les dosages qui seront exposés plus loin.

Des observations analogues s'appliquent aux opérations de l'agriculture, malgré l'intervention des engrais azotés que l'on ajoute au sol pour en entretenir la fertilité. En effet, la proportion d'azote enlevée par la récolte dépasse souvent celle qui est restituée au sol par les engrais : excédent d'autant plus notable qu'une portion de l'azote

des engrais s'élimine en nature et à l'état de liberté, indépendamment de la végétation, par le fait des fermentations; une autre portion se dégage dans l'atmosphère, sous forme d'ammoniaque; tandis qu'une autre portion encore de l'azote du sol est entraînée par les eaux souterraines, sous forme de nitrates, ou de produits organiques dissous. Toutes les actions connues concourent donc à épuiser l'azote combiné dans le sol et dans les végétaux.

On avait pensé d'abord que les plantes ordinaires possédaient la propriété d'assimiler directement l'azote libre; mais, à la suite de longues controverses et d'une multitude d'expériences, les auteurs les plus modernes et les plus autorisés se sont accordés jusqu'à ces derniers temps avec M. Boussingault pour écarter cette hypothèse, comme démentie par toutes les observations exactes. En tout cas elle n'a pu être démontrée, et les faits sur lesquels elle semblerait encore s'appuyer peuvent être rapportés à l'action propre de la terre, plutôt qu'à celle des végétaux supérieurs développés à sa surface. Disons enfin que la fixation de l'azote par l'hydrogène naissant que fourniraient les matières humiques en décomposition a été aussi invoquée; mais elle n'a pu non plus être démontrée par des preuves certaines.

Ce sont ces causes de déperdition incessantes de l'azote, qui constituent le principal problème de l'Agriculture. Si elles n'intervenaient pas, il suffirait de restituer continuellement les engrais des animaux (déjections et débris divers) au sol appauvri par l'enlèvement des récoltes, que ces mêmes animaux consomment. On établirait ainsi, par des dispositions convenables, une rotation véritable, un *circulus*, pour employer le terme proposé jadis par Pierre Leroux, qui en avait fait, en 1848, la base de son projet de Constitution politique : chaque être vivant, chaque homme étant réputé en principe pouvoir vivre sans travailler, à l'aide du seul produit des engrais qu'il aurait restitués à

la terre. Cette idée étrange met cependant bien en évidence la nécessité de l'azote en Agriculture.

A défaut des engrais animaux, insuffisants ou gaspillés dans les grandes villes, faute de procédés convenables pour les recueillir méthodiquement et les faire retourner jusqu'aux champs cultivés, nous recourons aujourd'hui aux composés azotés fournis par les industries chimiques : sels ammoniacaux et nitrates.

Si cette solution suffit et suffira longtemps encore aux besoins de l'Agriculture, ce n'est pourtant pas là une solution théorique du problème. En effet, l'industrie humaine ne sait pas produire économiquement les composés azotés en partant de l'azote libre, c'est-à-dire en utilisant les réactions synthétiques.

Dans l'industrie, les sels ammoniacaux sont fabriqués en grande partie par la destruction des débris animaux, non sans de fortes déperditions d'azote; déperditions qui concourent ainsi à accroître la perte d'azote éprouvée dans la nature sur l'ensemble des composés azotés naturels.

Une autre partie des sels ammoniacaux industriels résulte de la distillation de la houille, c'est-à-dire de la destruction des réserves naturelles, accumulées pendant les temps géologiques, et qui s'épuiseront, elles aussi, à la longue. Il en est de même des nitrates de soude, fournis en si grande abondance par les mines du Chili.

En somme, l'industrie humaine opère sur des composés azotés naturels, tirés des êtres vivants ou des réserves naturelles; mais elle ne les produit pas.

Ce sont ces composés que l'agriculture intensive utilise. Par conséquent, l'agriculture intensive ne diffère de la végétation naturelle et spontanée que parce qu'elle consomme les composés azotés plus rapidement et en plus grande quantité; mais elle ne connaît jusqu'ici aucune méthode efficace pour les régénérer au moyen de l'azote atmosphérique. Tout le monde est d'accord sur ce point.

Tel était l'état de la Science lorsque, il y a quelques années, j'ai établi l'existence d'une cause naturelle, nouvelle et inattendue, de fixation directe de l'azote libre sur les principes immédiats des végétaux : je veux dire l'électricité atmosphérique normale, agissant d'une manière continue.

Il ne s'agit plus de ces actions accidentelles, de ces décharges subites et de ces étincelles violentes qui forment, en faibles doses, l'acide azotique et l'azotite d'ammoniaque pendant les orages. Mais dans les phénomènes que j'ai découverts, l'électricité atmosphérique engendre peu à peu des composés azotés complexes, par une action inductrice, lente, continue, résultant des faibles tensions électriques qui existent en tout temps, en tout lieu, à la surface du globe (¹).

Cette action, demeurée inconnue jusqu'à présent, se produit cependant d'une manière nécessaire, en vertu des lois inéluctables de la Chimie et de la Physique, partout où se trouvent réalisées ces trois conditions : présence de l'azote libre, présence d'une matière hydrocarbonée, et existence d'une tension électrique, si faible qu'elle puisse être. En cherchant à approfondir davantage ces phénomènes, sur lesquels j'aurai occasion de revenir encore, j'ai découvert une autre condition, nouvelle aussi et non moins générale, de fixation directe de l'azote atmosphérique : je veux parler de l'action sourde, mais incessante, des sols argileux et des organismes microscopiques qu'ils renferment.

Ces deux influences de l'électricité atmosphérique et de l'action propre du sol, pour déterminer la restitution continuelle de l'azote pendant la végétation spontanée, sont

---

(¹) Ce Recueil, 5ᵉ série, t. X, p. 51, 55, et t. XII, p. 456.— *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 328, et surtout p. 337. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 383.

essentielles à constater : car il est incontestable que la terre végétale d'une prairie ou d'une forêt s'appauvrirait peu à peu par le fait de la végétation, joint à l'enlèvement des récoltes, s'il n'existait pas des causes compensatrices; je dis des causes plus énergiques que les apports météoriques dus aux pluies d'orage et à l'ammoniaque atmosphérique, et qui soient capables de régénérer à mesure les composés azotés des plantes.

Une semblable restitution d'azote ne se manifeste pas dans les analyses qui portent sur la culture intensive, parce que les récoltes enlevées chaque année sont si abondantes que la perte due à leur départ surpasse le gain dû à la fixation naturelle de l'azote : celle-ci n'apparaît donc pas dans les essais faits sur des plantes ainsi cultivées. Mais il en est autrement dans la végétation naturelle.

En effet, personne ne saurait douter, et l'observation la plus vulgaire démontre que, malgré les déperditions incessantes d'azote dues à l'enlèvement des récoltes et aux décompositions chimiques, la vie végétale se reproduit dans les prairies et dans les forêts, en vertu d'une rotation indéfinie; du moins toutes les fois qu'on n'épuise pas la terre par une culture intensive.

Or, mes expériences actuelles mettent en évidence deux des mécanismes de cette régénération, indispensable à qui veut se rendre compte de la fertilité continue des sols naturels. Nous trouvons par là l'explication de bien des pratiques agricoles, consacrées par une longue tradition, mais dont la théorie était restée obscure : telles que la jachère intermittente du sol, les labours fréquents et profonds, etc. Ces expériences expliquent en même temps comment des sables argileux, presque stériles au moment où ils sont amenés au contact de l'atmosphère, peuvent cependant servir de support et d'aliment à des végétations successives. Celles-ci deviennent même de plus en plus florissantes, parce qu'elles utilisent à mesure l'azote fixé

annuellement par ces sables, ainsi que l'azote des débris des végétations antérieures, débris accumulés et associés aux mêmes sables argileux, de façon à constituer à la longue la terre végétale.

Dans l'étude de ces importantes questions, disons comment j'ai procédé : en effet, l'histoire de la marche suivie dans mes essais ne sera peut-être pas sans quelque intérêt.

Au début, en 1883, je me proposais surtout de préciser le mode d'influence de l'électricité atmosphérique sur la fixation de l'azote pendant la végétation : non pour revenir sur le fait même de la fixation électrique de l'azote sur les principes hydrocarbonés, fixation qui se produit au contact de l'atmosphère d'une façon aussi nécessaire que les phénomènes d'oxydation ; mais je me proposais de pénétrer les circonstances et le détail de cette fixation. J'ai disposé, à cette fin, des sols artificiels presque exempts d'azote et de matière organique, tels que des sables argileux et des kaolins ; ils étaient arrosés de temps en temps avec de l'eau distillée, et je me suis efforcé d'y faire pousser des végétaux choisis convenablement, soit en les semant, soit en les repiquant, de façon à les rendre aptes à fixer sur eux-mêmes l'azote atmosphérique.

Les pots qui contenaient ces sols artificiels étaient disposés dans des conditions diverses, et notamment au sommet d'une tour haute de 28^m. Les uns étaient libres, les autres isolés électriquement et maintenus pendant plusieurs mois consécutifs au potentiel de l'atmosphère, à l'aide de dispositions bien connues des physiciens (écoulement d'eau d'un réservoir, isolé lui-même et mis en communication électrique avec les pots). Le potentiel atmosphérique, proportionnel comme on sait à l'altitude, est demeuré voisin de 600 à 800 volts, pendant presque toute la durée des expériences. Celles-ci ont donné lieu à divers incidents, dus à la complexité extrême de toute évolution d'êtres vivants, lesquels m'ont montré la néces-

sité d'analyser davantage les conditions du problème, et d'étudier séparément : d'une part, l'action de l'électricité sur les plantes et sur le sol, indépendamment ou simultanément, dans diverses conditions de vitalité et périodes d'existence des végétaux; et, d'autre part, l'action propre du sol et des plantes, séparés ou réunis, sur la fixation de l'azote atmosphérique. Les questions à résoudre se sont dès lors multipliées, ainsi que les séries d'expériences, et j'ai dû, pour procéder avec méthode, coordonner et limiter mes premiers efforts, de façon à tâcher de résoudre d'abord le problème de la fixation de l'azote par le sol, indépendamment des actions électriques et indépendamment de la végétation. Pour plus de simplicité, j'ai même cru utile d'opérer sur des terrains presque stériles : à savoir les sables argileux, qui se trouvent au-dessous des meulières et pierres siliceuses des plateaux des environs de Paris, et les kaolins bruts, employés dans la fabrication des porcelaines de Sèvres.

L'étude de la fixation de l'azote libre sur ces terrains, faite dans des conditions variées d'aération, d'éclairage, d'altitude, de stérilisation, etc., constitue mon *premier Mémoire :* cette fixation s'y trouve complètement démontrée.

Dans le *second Mémoire,* annexe du précédent, j'ai examiné la nature et la proportion de la matière organique contenue dans ces terrains; matière qui constitue la trame des êtres vivants microscopiques, aptes à fixer l'azote atmosphérique.

Le *troisième Mémoire* est consacré à l'étude de la fixation de l'azote, non plus cette fois sur des sables argileux et des kaolins, mais sur la terre végétale elle-même; toujours indépendamment de la formation des végétaux proprement dits.

Enfin, dans le *quatrième Mémoire,* j'examine la fixation de l'azote sur la terre végétale, avec le concours de la

végétation, et j'y démontre qu'elle a lieu également dans ces circonstances, au moins pour certaines espèces botaniques.

Cela suffit pour l'objet de la présente recherche; mais il est clair qu'il y aurait lieu de développer ces résultats par l'étude de l'influence exercée à l'aide d'espèces diverses, choisies dans des familles différentes les unes des autres, et sur des sols de composition également variée : c'est un champ de recherches nouvelles, fort étendues et d'une haute importance. Quels qu'en puissent être les résultats, j'en ai, dès à présent, précisé les limites, en établissant le rôle du sol dans la fixation de l'azote; rôle qui avait été jusqu'ici méconnu. Quand l'action propre d'un certain nombre de végétaux bien spécifiés, soit pour consommer une portion de l'azote ainsi fixé par le sol, soit pour en accroître la fixation, aura été convenablement définie par les nouvelles expériences que j'ai entreprises, et lorsque j'aurai reconnu la constitution chimique des principes immédiats constitutifs de la terre végétale, constitution que j'étudie en ce moment; alors, dis-je, j'espère être en mesure de reprendre d'une façon plus précise les problèmes relatifs au mode d''influence de l'électricité sur la végétation, problèmes entièrement distincts de ceux que je traite dans les présentes séries d'expériences.

On voit toute l'étendue et la complexité de ces questions, où interviennent à la fois les êtres vivants d'un ordre supérieur, les microbes, la terre végétale avec sa constitution chimique propre, enfin les actions chimiques et physiques auxquelles elle est soumise. Heureux si je puis en résoudre quelques-uns d'une façon définitive !

PREMIER MÉMOIRE.

FIXATION DE L'AZOTE LIBRE PAR CERTAINS TERRAINS ARGILEUX;

Par M. BERTHELOT.

Les expériences que je vais décrire ont été exécutées dans la station de Chimie végétale de Meudon, sur quatre terrains argileux presque stériles, très pauvres en matière organique et en composés azotés, et par là même très propres à montrer l'origine des phénomènes qui président à la fixation de l'azote. Elles ont été faites pour la plupart en dehors de tout développement de végétation proprement dite. Elles ont compris deux années de culture, du mois de mai 1884 au mois d'octobre 1885.

Mes expériences constituent cinq séries distinctes, mais simultanées, faites sur quatre terrains différents, et comprenant plus de cinq cents analyses, savoir :

1° Simple conservation des terrains dans une chambre close; condition qui exclut l'action de la pluie, des poussières et des autres matières amenées par l'atmosphère illimitée et incessamment renouvelée, ainsi que celle des gaz émis par le sol.

2° Séjour dans une prairie, sous abri; condition qui exclut seulement l'action de la pluie, en admettant celle de l'atmosphère illimitée et renouvelée, et celle des gaz exhalés par le sol.

3° Séjour en haut d'une tour de 28^m, sans abri; condition qui admet à la fois l'influence de la pluie, celle de l'atmosphère sans limite et celle de l'électrisation de l'air qui circule à cette hauteur; mais elle exclut le voisinage des gaz émis par le sol.

4° Séjour dans des flacons hermétiquement clos, en présence d'un grand volume d'air; condition qui exclut les poussières, la pluie, l'atmosphère illimitée, les gaz du sol, enfin l'électrisation de l'air. L'opération s'effectue tout entière sur un volume d'air limité et non renouvelé.

5° Enfin, stérilisations destinées à exclure l'influence des microbes contenus dans les terres soumises aux essais.

Au même ordre que ces derniers appartiendraient les essais sur la végétation dans des sols préalablement chauffés au rouge, tels qu'un certain nombre des essais qui ont été faits autrefois pour étudier la fixation de l'azote par les végétaux. En agissant ainsi, les opérateurs avaient exclu, à l'avance et sans s'en douter, l'une des conditions fondamentales du succès.

Je parlerai d'abord des procédés d'analyse, puis de la nature des terrains ; j'exposerai ensuite les cinq séries d'expériences qui viennent d'être signalées, en y joignant une série préliminaire, faite en 1884, dans des conditions un peu plus compliquées, mais dont les résultats ont été pareils.

PROCÉDÉS D'ANALYSE.

Dans ces expériences, j'ai dosé l'azote au moyen de la chaux sodée, et j'y ai joint le dosage des nitrates, lesquels ne renferment d'ailleurs qu'une très petite fraction de l'azote total. J'avais d'abord ajouté à ces dosages celui de l'ammoniaque qui se dégage lorsqu'on traite la terre à froid par une solution de soude ; mais la signification de ce dosage étant mal définie, à cause de l'altération lente des composés azotés du sol (¹), j'y ai renoncé. Il n'influe d'ailleurs en rien sur le dosage de l'azote total, non plus que sur aucune de mes conclusions.

Donnons quelques détails plus circonstanciés sur la marche suivie dans les analyses.

(¹) Ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 289 et 385.

On a pris soin, avant chaque dosage, de mélanger intimement toute la masse finement pulvérisée et tamisée (soit 1^{kg} à 2^{kg} dans les séries actuelles) et l'on a prélevé un échantillon de 60^{gr} à 80^{gr}. Deux dosages ont été exécutés chaque fois; dans les cas, assez rares d'ailleurs, où ils ne concordaient pas absolument, on a renouvelé l'opération du mélange et réitéré les dosages.

Les chiffres sont tous rapportés par le calcul à 1^{kg} de matière desséchée à 110°.

L'eau représente la perte de poids à 110°, subie par 100 parties de matière brute. Si l'on chauffait au rouge, la perte serait évidemment plus forte.

Dans les dosages de l'azote combiné, exécutés par la chaux sodée, on a opéré sur 30^{gr} à 40^{gr} de sable: tantôt sans aucune dessiccation; tantôt après une simple dessiccation dans le vide, à froid, pour ne pas perdre l'azote ammoniacal, azote que la dessiccation à 110° élimine en partie. Cet azote ammoniacal peut être regardé ici comme se retrouvant dans l'azote combiné, dont il ne forme d'ailleurs qu'une fraction très minime.

Les azotates ont été dosés sur 500^{gr} à 1^{kg} de terre, épuisée par un lessivage méthodique. Leur azote a été ajouté dans les Tableaux avec l'azote fourni par la chaux sodée; ce n'est pas qu'une fraction de l'azote des azotates ne puisse être changée en ammoniaque par la calcination avec ce réactif, mais la dose de l'azote des azotates est minime dans ces terres, et les chiffres sont tels que, même si l'on voulait tenir compte de cette transformation partielle, portant sur une quantité totale déjà très faible, cela ne changerait rien aux conclusions ; nous allons d'ailleurs le démontrer.

Voici en effet quelques expériences, destinées à rechercher le degré de confiance que l'on peut accorder à ces dosages. Dans les unes, on a opéré sur des échantillons d'une même terre séchée à l'air, tamisée, passée au moulin

et retamisée; on la traitait au moyen de la chaux sodée.

Dans les autres, on a dosé l'azote de cette même terre en volume, par le procédé Dumas, très soigneusement appliqué.

Terre du potager.

Chaux sodée. Premier dosage, rapporté à 1^{kg} sec : Az...	gr 1,3417
» Deuxième dosage, rapporté à 1^{kg} sec : Az.	1,2772
Moyenne	1^{gr},3093
Cette terre renfermait : Az nitrique	0^{gr},0071

La somme des deux données s'élève à 1^{gr},3164.

Procédé Dumas (en volume)........................	1^{gr},3091

Il y a concordance entre les deux modes de dosage, à un deux-centième près du poids de l'azote, c'est-à-dire à un degré qui dépasse ce que l'on aurait pu espérer.

Terre de la terrasse.

Chaux sodée. Azote total pour 1^{kg} sec..................	gr 2,417
Cette terre renfermait : Azote nitrique................	0,0064

La somme des deux données s'élève à 2^{gr},4234.

Procédé Dumas. Azote total..........................	2,495

La concordance est encore fort grande, l'écart étant seulement de trois centièmes de l'azote total, lequel ne représente que les deux millièmes du poids de la terre analysée. Ces résultats prouvent que le procédé de la chaux sodée, plus commode et plus rapide que le dosage de l'azote en volume, pouvait être employé en toute sécurité pour les terres soumises à mes études.

Ajoutons enfin que toutes les analyses ont été faites avec une même provision de chaux sodée, dans laquelle on a dosé avec soin les traces presque insensibles d'azote qu'elle renfermait, afin de les déduire des analyses. Ainsi :

50^{gr} de chaux sodée, proportion constante employée dans chacune de nos analyses, ont fourni, dans des dosages spéciaux :

Azote .... 0^{gr},00017

Cette détermination a été répétée à plusieurs reprises et époques, avec des résultats concordants.

On a retranché ce nombre dans tous les dosages faits par la chaux sodée; on voit combien la correction est faible. Remarquons d'ailleurs que, les expériences ayant un caractère comparatif et les poids de chaux sodée employés étant toujours les mêmes, les variations observées sur la dose d'azote sont indépendantes de cette correction.

Disons enfin que la limite d'erreur résultant du mode de dosage est d'environ $0^{gr},00003$ sur chaque essai; soit $0^{gr},001$, en la rapportant à 1^{kg} de terre par le calcul.

NATURE DES TERRAINS.

J'ai opéré sur quatre terrains argileux différents, savoir :

I. *Sable argileux jaune.* — Cette matière se trouve au-dessous des meulières et pierres siliceuses des plateaux de Meudon et de Sèvres. C'est une des formations les plus répandues du nord-est de la France. A l'origine, c'est-à-dire lorsqu'il vient d'être amené à la surface du sol et tel que je l'ai mis en œuvre, ce sable est pauvre en azote et en matière organique. Il ne renferme que quelques centièmes de calcaire. Cependant, lorsqu'il est exposé à l'air, il se couvre rapidement de végétation, en même temps qu'il s'enrichit peu à peu en azote. La végétation spontanée développée à la surface d'un semblable terrain couvre en France des étendues immenses.

II. *Autre échantillon du même sable,* provenant aussi d'une fouille toute récente.

III. *Argile blanche.* — C'était un kaolin brut, destiné à la fabrication de la Manufacture de Sèvres, et dont le directeur, M. Lauth, avait eu l'obligeance de m'adresser 100^{kg} lavés, mais non broyés finement, sous l'étiquette S. K. S. Fargetas. D'après les analyses faites à Sèvres, il contenait 4,5 à 4,8 centièmes de potasse.

IV. *Autre argile blanche*, adressée aussi par M. Lauth (3 juin 1884), sous l'étiquette : Kaolin brut, tel qu'il sort de la carrière; marque K. A. Nennert; renfermant 6 centièmes de potasse. Ce kaolin était très difficile à sécher et avait une tendance à s'agglomérer en petites boules; ce qui en rendait les analyses difficiles.

Première série d'expériences. — *En chambre close.*

Les terrains précédents ont été disposés dans de grands pots de grès, vernissés, cylindriques, de 36 centimètres de diamètre, renfermant chacun de 50^{kg} à 60^{kg} de matière, laquelle occupait à la fin des essais une épaisseur de 45 centimètres environ. Ces pots sont déposés dans une pièce bien close, cimentée à neuf sur toutes ses parois, bien éclairée, sèche, à l'abri de toute émanation. Chaque pot est recouvert simplement d'une planche, qui permet la circulation de l'air, en évitant les chutes directes de poussières.

Avant chaque analyse, on prend soin de renverser le pot sur une aire cimentée, plane, lisse et bien propre; on en mélange le contenu très soigneusement; puis on prélève çà et là des échantillons, formant en tout 1 à 2 kilogrammes, que l'on mélange entre eux avec beaucoup de soin et sur lesquels on fait ensuite les prélèvements nécessaires pour les analyses.

Cet ensemble d'opérations a été renouvelé à la fin de chaque période. Seulement on a eu soin, en 1884 et 1885, de faire d'abord une première prise à la surface des pots, afin de vérifier si la masse était homogène au point de vue de sa richesse en azote; et spécialement si la surface était plus riche ou plus pauvre en cet élément que la masse inférieure; puis on a mélangé le tout, afin de prendre un échantillon moyen.

Voici les résultats des analyses, rapportées par le calcul

à 1 kilogramme de matière séchée à 110°. Les pesées relatives à la dessiccation ont été faites sur une portion distincte de celle qui servait à doser l'azote, afin d'éviter toute déperdition d'ammoniaque avant le dosage. Chaque résultat, on le répète, est la moyenne de deux essais concordants au moins; s'ils ne concordaient pas, ce qui est très rare, on en a fait deux autres.

I. — Sable argileux jaune.

Ce sable venait d'être tiré d'une fouille étendue, de deux mètres de profondeur, pratiquée, en vue de la construction d'un laboratoire, dans une prairie pauvre et qui n'avait jamais été cultivée. On a trié avec soin le sable, de façon qu'il fût exempt de toute parcelle de la couche de terre arable superficielle et de tout débris organique. Ce sable était resté exposé à l'air pendant quelques jours.

1. *État initial.* — 29 mai 1884.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, en centièmes du poids de la matière brute)	1,73

c'est-à-dire, pour 1^{kg} de terre sèche : $17^{gr},6$.

	gr
Azote organique	0,0705
Azote des nitrates	0,0004
Somme	$0^{gr},0709$

2. Après cinq mois environ, à la fin de l'été, j'ai renouvelé le dosage de l'azote. Avant de mélanger toute la masse, j'ai d'abord prélevé 40^{gr} à la surface; puis j'ai mélangé le surplus et fait un autre dosage sur le produit moyen.

Voici les résultats :

10 octobre 1884.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110° pour 100 parties de la matière brute)... 1,96

c'est-à-dire, pour 1^{kg} de terre sèche, 20^{gr},0.

	Surface du pot.	Mélange de la masse.
	gr	gr
Azote organique.........	0,0817	0,0871
Azote des nitrates.......	»	0,0062
Somme.....	»	0^{gr},0933

D'après ces chiffres, la dose d'azote s'est accrue d'un quart environ, pendant une demi-année. L'accroissement a eu lieu sur toute la masse. Il était un peu moindre à la surface : ce qui montre qu'il ne résultait pas d'une fixation immédiate, opérée au contact de l'air ambiant. Au contraire, il semblerait que celui-ci eût amené quelque déperdition sur l'azote fixé. L'accroissement paraît avoir eu lieu dès lors sur toute la masse, aux dépens des gaz atmosphériques répartis dans la matière poreuse. Quant aux nitrates, ils se sont accrus, mais très faiblement.

3. Six mois après, l'hiver étant écoulé, j'ai répété les dosages.

30 avril 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 2,08

c'est-à-dire, pour 1^{kg} de terre sèche, 21^{gr},2.

	gr
Azote organique..........	0,0833
Azote des nitrates.........	0,0077
Somme.....	0^{gr},0910

Pendant la saison d'hiver, l'azote a donc peu varié; il semble même avoir un peu diminué, mais la variation ne dépasse guère les limites d'erreur. Le phénomène paraît donc se ralentir ou s'arrêter, quand la température s'abaisse. Les nitrates ont à peine varié.

4. Pour vérifier ces résultats, j'ai répété le dosage en juillet, deux mois et demi après.

10 juillet 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 1,91

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, $19^{gr},4$.

	gr
Azote organique..........	0,1035
Azote des nitrates.........	0,0074
Somme.....	$0^{gr},1109$

Il s'est fixé pendant le printemps un quart environ d'azote, par rapport au poids précédent. La dose des nitrates n'a pas changé sensiblement.

5. Fin de la saison. En octobre, j'ai dosé une dernière fois l'azote, à la surface de la terre et dans la masse moyenne.

Octobre 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 2,10

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, $21^{gr},4$.

	6 oct. 1885. — Surface.	24 oct. 1885. — Mélange de la masse.
	gr	gr
Azote organique.........	0,1059	0,1105
Azote des nitrates.......	»	0,0074
Somme.....	»	$0^{gr},1179$

La masse a fixé encore, pendant la fin de la saison d'été, une nouvelle dose d'azote.

La surface est toujours un peu plus pauvre que la masse moyenne, précisément comme plus haut. Quant aux nitrates, ils n'ont pas changé.

En résumé, dans l'espace de deux saisons, l'azote s'est accru de moitié dans le sable argileux mis en expérience, lequel était un sable récemment tiré d'une profondeur de deux mètres.

L'accroissement de l'azote dans ce sable n'est pas dû, pour sa portion principale, du moins, à la formation des nitrates. L'azote nitrique a passé, à la vérité, de $0^{gr},0004$ à $0^{gr},0062$ la première année, puis à $0^{gr},0074$ la seconde année; mais le tout ne représente que la cinquième partie de l'azote fixé, lequel s'élève à $0^{gr},047$. Il est d'ailleurs vraisemblable, d'après tous les faits connus, que la nitrification a porté non sur l'azote libre, mais sur une portion de la matière azotée préexistante, ou formée préalablement au contact de l'air. La faible dose d'humidité contenue dans cette terre était peu favorable à la nitrification. Mais elle augmentait la porosité de la masse et rendait plus facile la circulation des gaz atmosphériques.

Ce n'est pas non plus sous la forme d'ammoniaque que l'azote se trouve fixé dans cette terre. On s'en est assuré par des dosages d'ammoniaque, exécutés en faisant agir sur ce sol la soude, à froid. Cette méthode, appliquée à la terre, donne, comme on sait, des nombres trop forts; elle fournit par conséquent une limite supérieure à la dose d'ammoniaque actuellement existante. Or elle m'a donné avec le sable précédent seulement un maximum de $0^{gr},003$ d'azote ammoniacal par kilogramme, en octobre 1884; et la même dose maximum : $0^{gr},003$, un an après.

Ces résultats montrent, d'une part, que l'azote ammoniacal ne doit guère avoir varié dans la terre étudiée, et, d'autre part, ils lui attribuent une valeur maximum

fort inférieure à l'azote total fixé, lequel s'élève à $0^{gr},047$.

Il résulte de ces faits et de ces chiffres que la fixation de l'azote sur le sol étudié amène, en définitive, cet élément à la forme d'azote organique; c'est-à-dire que l'azote a été probablement fixé par l'intermédiaire d'êtres vivants.

L'accroissement de la dose d'azote ainsi fixé s'est poursuivi à peu près proportionnellement pendant chaque saison. Cependant il est clair qu'un tel accroissement ne saurait avoir lieu indéfiniment : étant subordonné, d'après ce qui vient d'être dit, à la dose de matière organique contenue dans le sol.

Tels sont les résultats obtenus avec le sable argileux (I).

II. — Sable argileux jaune.

Cette série a été exécutée avec un autre sable argileux jaune, simultanément à la première, pendant la seconde année; le sable (II) ayant été tiré de terre un an après le sable (I). Ce sable provenait d'une autre fouille assez étendue, profonde de 3 mètres, pratiquée en vue d'une autre construction dans la même prairie, à 25 mètres de distance de la première. On a également choisi du sable récemment extrait, et exempt de tout mélange avec la terre arable superficielle, comme de tous débris végétaux. Ce sable contenait plus du double d'eau, n'ayant pas été abandonné à l'air pendant quelques jours comme le précédent, mais mis immédiatement en expérience. Les résultats obtenus avec ce sable ont été entièrement conformes aux premiers. Les voici :

1. *État initial.* — 30 avril 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 4,92

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, $51^{gr},7$.

Azote organique..........	gr 0,1101
Azote des nitrates........	0,0018
Somme.....	0gr,1119

Cette terre était donc moitié plus riche en azote que la précédente, aux débuts de l'expérience.

2. Deux mois et demi après :

10 juillet 1885.

Terre sèche : 1kg.

Eau (perte à 100°, sur 100 parties de matière non séchée). 4,00

ce qui fait, pour 1kg de terre sèche, 41gr,6.

Azote organique..........	gr 0,1384
Azote des nitrates........	0,0048
Somme.....	0gr,1432

Le gain s'élève à près du tiers de l'azote initial; les nitrates se sont légèrement accrus.

3. *A la fin de la saison* (octobre 1885).

Terre sèche : 1kg.

Eau (perte à 100°, sur 100 parties de matière non séchée). 3,97

ce qui fait, pour 1kg de terre sèche, 41gr,3.

	6 oct. 1885. — Surface.	14 oct. 1885. — Masse mélangée.
Azote organique........	gr 0,1455	gr 0,1557
Azote des nitrates.......	»	0,0082
Somme.....	»	0gr,1639

La fixation totale de l'azote s'est élevée, dans cette expérience, à 0gr,052 par kilogramme; c'est-à-dire qu'elle a

été plus forte que la précédente. Elle représente la moitié environ de l'azote initial. Elle s'est opérée à peu près proportionnellement au temps.

La surface a été trouvée, ici comme plus haut, un peu plus pauvre en azote que la masse moyenne : ce qui confirme les observations déjà énoncées (p. 22).

Quant à l'azote des nitrates, il a crû de $0^{gr},0018$ à $0^{gr},0082$; mais il ne représente que la sixième partie de l'azote fixé : il donne lieu aux mêmes remarques que plus haut (p. 24).

Enfin, l'azote ammoniacal, d'après les dosages par la soude à froid (lesquels donnent des nombres trop forts), aurait plutôt diminué légèrement qu'augmenté, pendant le cours de l'expérience. Sans s'attacher à ce point plus qu'il ne convient, il suffira d'observer, en tous cas, que la dose de l'azote ammoniacal n'atteignait pas, à la fin, $0^{gr},004$.

Il suit de ces constatations que l'azote fixé sur le sable (II), aussi bien que sur le sable (I), y demeure principalement sous la forme d'azote organique combiné (p. 25).

III. — Argile blanche, c'est-à-dire kaolin brun, S.K.S. Fargetas, lavé, non broyé.

J'ai défini plus haut l'origine de cette argile, employée aux fabrications de la Manufacture de Sèvres (p. 19).

1. *État initial.* — Juin 1884.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 24,50

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, 325^{gr}.

On voit que cette argile était très humide aux débuts; mais elle s'est desséchée dans le vase qui la contenait, de façon à parvenir à un état à peu près constant, état dans lequel elle renfermait seulement 4 à 5 centièmes d'eau.

En tous cas, à l'origine, elle contenait les doses d'azote suivantes, pour 1^{kg} sec :

16 juin 1884.

	gr
Azote organique...........	0,0170
Azote des nitrates.........	0,0044
Somme.....	0^{gr},0214

Cette argile était, on le voit, très pauvre en matière azote.

2. Pendant la première année, elle a peu varié sous ce rapport : probablement parce qu'elle était trop imbibée d'eau pour que l'air pût circuler librement dans la masse; mais elle s'est desséchée peu à peu pendant ce temps.

En effet, on a trouvé, le 30 avril 1885 :

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 4,92

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre, 51^{gr},6. Les 5 sixièmes de l'eau initiale s'étaient alors évaporés.

	gr
Azote organique..........	0,0206
Azote des nitrates........	0,0004
Somme.....	0^{gr},0210

L'azote total n'avait pas changé; mais les nitrates avaient presque disparu, sans doute par l'effet de quelque fermentation.

3. Mais, à partir de ce moment, la fixation de l'azote s'est accomplie comme avec les sables argileux (I et II).

Soit, le 16 juillet 1885,

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 4,48

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, 46^{gr},8.

La dessiccation avait donc à peu près complètement cessé pendant cette seconde période.

	gr
Azote organique..........	0,0329
Azote des nitrates........	Traces.
Somme.....	0gr,0329

Il s'était fixé 0gr,0119 d'azote, soit à peu près moitié de la dose initiale.

4. Cette fixation s'est poursuivie jusqu'en octobre.

Terre sèche : 1kg.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 4,52

ce qui fait, pour 1kg de terre sèche, 47gr,03. L'eau est, on le voit, demeurée à peu près constante, plus que double d'ailleurs de l'eau des sables (I) et (II), les kaolins étant plus hygrométriques.

	6 oct. 1885. — Surface.	21 oct. 1885. — Masse mélangée.
	gr	gr
Azote organique........	0,0354	0,0407
Azote des nitrates......	Traces.	Traces.
Somme.....	0gr,0354	0gr,0407

On remarquera que la surface est moins riche que la masse moyenne; toujours comme plus haut (p. 22, 27) avec les sables (I) et (II).

La masse principale a gagné en tout 0gr,020 d'azote; c'est-à-dire que la dose d'azote y a doublé sensiblement.

Les nitrates n'entrent pas dans ce gain; car il n'en subsiste que des traces.

L'azote ammoniacal également avait plutôt décru : sa dose maximum, estimée par la soude à froid, ne surpassait pas 0gr,0012, en octobre 1885.

Il résulte de ces faits que la fixation de l'azote sur ce

kaolin s'était opérée sous forme organique, comme dans les cas précédents.

IV. — Argile blanche, c'est-à-dire kaolin brut K. A. Nennert.

Cet échantillon, mis en pot, n'a pas fixé d'azote pendant les deux premières années; sans doute parce qu'il était trop humide et aggloméré en boules ou en grumeaux, que l'air ne pénétrait pas. Dans des conditions de ce genre, on est plutôt exposé à perdre de l'azote, par des phénomènes de fermentation analogues à la pourriture des fosses.

Mais, pendant le cours de l'année suivante, l'azote a commencé à se fixer normalement. C'est ce que montrent les analyses suivantes :

1. *État initial.* — 16 juin 1884.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau non déterminée.

Azote organique	$0^{gr},0630$
Azote des nitrates	0,0030
Somme	$0^{gr},0660$

2. 10 juillet 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée).. 6,1

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, 65^{gr}.

Azote organique	$0^{gr},0622$
Azote des nitrates	0,0029
Somme	$0^{gr},0651$

3. 4 mai 1886.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 5,33

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche, $56^{gr},1$.

	gr
Azote organique..........	0,0659
Azote des nitrates........	0,0047
Somme.....	0gr,0706

Jusqu'ici, l'état initial n'avait guère varié. Mais à ce moment la fixation de l'azote a commencé.

4. 19 octobre 1886.

Terre sèche : 1kg.

Eau (perte à 110°, sur 100 parties de matière non séchée). 5,28

ce qui fait, pour 1kg de terre sèche, 55gr,5.

	gr
Azote organique..........	0,1027
Azote des nitrates........	0,0051
Somme.....	0gr,1078

Il y a donc eu fixation d'azote pendant la dernière période, à la fin de la seconde année, et le phénomène est d'autant mieux caractérisé qu'il a été entravé au début, pendant deux ans, faute de la porosité convenable. Cette fixation finale est du même ordre de grandeur qu'avec les trois autres échantillons.

Il résulte de ces analyses que l'azote organique va sans cesse en croissant dans les sables argileux étudiés et récemment extraits de la profondeur du sol, ainsi que dans les kaolins, convenablement ameublis et poreux, lorsqu'on les conserve au contact de l'air.

Cet accroissement a lieu dans toute la masse, et non simplement à la surface, laquelle tend plutôt à demeurer un peu plus pauvre en azote que la masse moyenne.

Il n'a pas été observé pendant la saison froide (octobre 1884 à avril 1885).

Il n'est pas corrélatif de la nitrification, restée stationnaire pendant la seconde année dans le sable (I), légère-

ment croissante dans le sable (II), décroissante dans le kaolin (III), minime dans tous les cas.

L'accroissement de l'azote n'est pas non plus corrélatif de l'azote ammoniacal, dont la dose dans les terres étudiées est restée très minime et négligeable.

Dans le kaolin (III), la fixation de l'azote n'a pas eu lieu d'abord avec la matière gorgée d'eau, mais seulement après que celle-ci est devenue ameublie et poreuse par la dessiccation.

Cet accroissement dans l'azote fixé sur les terres mises en expérience ne saurait évidemment être attribué aux eaux atmosphériques, qui ne pénétraient pas dans la chambre. Quant à l'ammoniaque atmosphérique gazeuse, on établira plus loin, par des expériences faites avec l'acide sulfurique étendu, à l'occasion de la troisième série (p. 43 à 47), que son rôle ne saurait être qu'extrêmement faible. On ne saurait dès lors échapper à cette conclusion, à savoir que : l'accroissement de l'azote dans les terres mises en expérience est dû à la fixation de l'azote atmosphérique libre. Cette démonstration sera poussée plus loin dans la quatrième série, faite en vases complètement clos et à l'abri de l'atmosphère illimitée. Mais poursuivons l'exposition de nos autres expériences, qui ont été variées de toutes sortes de façons et qui présentent plus d'une circonstance intéressante.

Deuxième série d'expériences. — *En prairie.*

Considérons maintenant ce qui se passe, à l'air libre, au voisinage du sol d'une prairie.

On a fait séjourner les mêmes terrains dans des pots de porcelaine vernis, percés au fond, contenant chacun 1^{kg} de matière, laquelle occupait une surface de 113 centimètres carrés, sous une épaisseur de 8 à 10 centimètres. Ces pots ont été déposés dans une prairie, sur des plan-

ches soutenues par des tréteaux, à 70 centimètres du sol. On les abritait en les plaçant au-dessous d'un petit toit, destiné à les préserver d'une pluie verticale, tout en laissant l'air circuler librement. La pluie oblique y pénétrait.

Pendant la deuxième période (juillet à octobre), on les arrosait de temps en temps, en raison de la sécheresse. L'eau distillée, ainsi fournie à chaque pot, a été mesurée exactement; elle s'est élevée à $1^{lit},500$. Elle était contenue dans un flacon fermé à l'émeri, que l'on ouvrait seulement pendant le temps nécessaire pour mesurer l'eau destinée à chaque arrosage, laquelle était employée aussitôt.

Cette eau d'arrosage a apporté en tout 1 milligramme d'azote ammoniacal d'après le dosage direct opéré sur une portion de cette eau, lors de sa mise en flacon.

Voici les résultats obtenus avec les quatre mêmes terrains, déjà mis en expérience dans la première série. Cette fois, les expériences ont eu lieu pendant une seule saison.

I. — Sable argileux jaune.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	3 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre non séchée (perte à 110°).....	2,08	6,89	
Soit pour 1^{kg} de terre sèche.	$21^{gr},3$	$74^{gr},0$	
	gr	gr	gr
Azote organique..........	0,0833	0,0939	0,0983
Azote des nitrates.........	0,0077	0,0038	traces (1)
Somme.....	$0^{gr},0910$	$0^{gr},0976$	$0^{gr},0983+x$

L'accroissement de la dose de l'eau est dû aux arrosages et à l'état hygrométrique de l'air.

(1) Cet échantillon a été lavé en partie par une pluie oblique qui a déterminé un drainage et enlevé les nitrates (x).

On voit que, dans cette expérience, la fixation de l'azote a eu lieu comme dans les pots abrités et suivant des proportions analogues. On voit aussi que les nitrates ne sont pas davantage l'origine de cette fixation.

On a fait des vérifications analogues sur la dose maximum de l'azote ammoniacal dans cette terre, dose insignifiante et fort inférieure à l'azote fixé.

Il résulte de l'ensemble de ces essais que l'azote actuellement fixé sur cette terre, à la fin de l'expérience, s'y trouvait sous forme organique.

II. — Autre sable argileux.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	3 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute, etc.	4,92	9,02	
Soit par 1^{kg} de terre sèche	$51^{gr},8$	$99^{gr},2$	
Azote combiné	$\overset{gr}{0},1101$	$\overset{gr}{0},1140$	$\overset{gr}{0},1281$
Azote des nitrates	0,0018	0,0024	0,0014 (1)
Somme	$0^{gr},1119$	$0^{gr},1164$	$0^{gr},1295+x$

Mêmes conclusions.

III. — Argile, kaolin.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	3 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute, etc.	4,92	12,15	4,35
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	$51^{gr},8$	138,3	45,5
Azote combiné	$\overset{gr}{0},0206$	$\overset{gr}{0},0403$	$\overset{gr}{0},0332$
Azote des nitrates	0,0004	0,0003	0,0021
Somme	$0^{gr},0210$	$0^{gr},0406$	$0^{gr},0353$

(1) Même remarque que pour l'essai précédent.

Il y a eu fixation d'azote, mais avec une oscillation, due évidemment au grand accroissement de la dose d'eau sous l'influence de la pluie. Cette influence s'est exercée en partie par l'introduction d'un certain nombre de gouttes projetées obliquement par le vent; mais surtout parce que l'eau des arrosages quotidiens, trop abondante aux débuts, n'avait pas le temps de s'évaporer, à cause de l'état hygrométrique de l'air, celui-ci étant presque saturé de vapeur d'eau dans la saison de ces expériences. Or, la terre, une fois gorgée d'eau, est exposée, comme je l'ai dit plus haut, à des fermentations spéciales, jusqu'au moment où l'évaporation a rétabli la porosité de la masse et la circulation intérieure de l'air. Malgré cette variation, il y a eu finalement fixation d'azote.

IV. — Autre kaolin brut.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	3 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute, etc.	4,65	12,86	4,79
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	48^{gr},8	147,6	50,3
	gr	gr	gr
Azote combiné	0,1045	0,1003	0,1124
Azote des nitrates	0,0020	0,0037	0,0020
Somme	0^{gr},1065	0^{gr},1040	0^{gr},1144

Cet échantillon a donné lieu à une oscillation analogue au précédent, à côté duquel il se trouvait d'ailleurs; et cela en raison de l'action de la pluie des arrosages et de l'état hygrométrique de l'air. Cependant, en définitive, il y a toujours eu fixation d'azote.

En résumé, les terrains argileux expérimentés au contact de l'air dans une prairie ont finalement tous fixé de l'azote. La marche de cette fixation a été plus ou moins

rapide; elle a même, dans deux cas, éprouvé une rétrogradation temporaire : oscillations inévitables dans l'étude des phénomènes dus aux êtres vivants, et qui semblent liées ici avec les grandes variations de la dose de l'eau dans ces terrains. On a déjà signalé plus haut des arrêts du même ordre dû à la même cause avec le kaolin (p. 28 et 30). La fixation de l'azote n'a été corrélative : ni de la nitrification, qui n'a pas eu lieu, ou qui a même rétrogradé; ni de l'azote ammoniacal, assez sensible pourtant dans le dernier échantillon (IV), d'après mes essais. Enfin la fixation de l'azote dans la prairie a été du même ordre de grandeur que dans la chambre intérieure.

Ajoutons que la pluie a joué un rôle minime dans cette série, bien qu'elle n'ait pas été tout à fait éliminée. L'ammoniaque gazeuse de l'atmosphère joue également un faible rôle, comme il résulte des mesures qui seront données tout à l'heure dans la troisième série (p. 43 à 47).

Mais, avant d'aller plus loin, comparons ces résultats avec ceux que l'on observe à une certaine altitude.

Troisième série d'expériences. — *Sur une tour.*

On a fait séjourner les mêmes terrains dans des pots pareils aux précédents, déposés sur une planche sans aucun abri, en haut d'une tour isolée et dominante, à 1^{m} de la plateforme, c'est-à-dire à 29^{m} au-dessus du sol de la prairie précédente. Les gaz voisins du sol ne peuvent évidemment exercer aucune influence dans cette condition.

Les terrains ont été à plusieurs reprises inondés par la pluie, qui s'est écoulée par le trou des pots, en drainant les nitrates et autres matières solubles. Les résultats observés sont donc un minimum. On a arrosé, comme précédemment, pendant une période de sécheresse (p. 33). Malgré ces arrosages, la terre se trouve desséchée rapidement par le vent qui règne à cette hauteur.

I. — Sable argileux jaune.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	6 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute	2,08	1,68	
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	21^{gr},2	17^{gr},1	
Azote organique	$\overset{gr}{0}$,0833	$\overset{gr}{0}$,0945	Pot brisé par accident; emporté par le vent.
Azote des nitrates	0,0077	traces	
Somme	0^{gr},0910	0^{gr},0945	

Il y avait en deux mois un accroissement sensible dans l'azote; accroissement qui serait plus marqué encore si l'on pouvait y ajouter la dose de l'azote contenu dans les nitrates, entraînés par les lavages dus à la pluie.

En tous cas, les nombres relatifs à l'azote organique sont à peu près les mêmes que dans la seconde série.

II. — Autre sable argileux.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	6 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute	4,92	1,73	
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	51^{gr},8	17^{gr},6	
Azote organique	$\overset{gr}{0}$,1101	$\overset{gr}{0}$,1279	$\overset{gr}{0}$,1387
Azote des nitrates	0,0018	Traces	0,0009
Somme	0^{gr},1119	0^{gr},1279	0^{gr},1396 + x

Il y a eu accroissement continu de l'azote organique, et même de l'azote total. Ce dernier est toujours trop faible, les nitrates ayant été entraînés par les lavages dus à la pluie.

III. — Argile, kaolin.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	6 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute	4,92	5,13	
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	$51^{gr},8$	$54^{gr},0$	
Azote organique	gr 0,0206	gr 0,0414	gr 0,0557
Azote des nitrates	0,0004	Traces	Nul
Somme	$0^{gr},0210$	$0^{gr},0414$	$0^{gr},0575+x$

L'accroissement de l'azote organique et de l'azote total est plus considérable cette fois que dans aucune des séries précédentes, malgré le lavage de la terre.

En effet, l'azote a presque triplé.

IV. — Autre kaolin brut.

Terre sèche : 1^{kg}. — 1885.

	30 avril.	6 juillet.	10 octobre.
Eau pour 100 de terre brute	4,65	7,91	
Soit pour 1^{kg} de terre sèche	$48^{gr},8$	$85^{gr},9$	
Azote organique	gr 0,1045	gr 0,1181	gr 0,1497
Azote des nitrates	0,0020	0,0007	Traces
Somme	$0^{gr},1065$	$0^{gr},1188$	$0^{gr},1497+x$

L'accroissement de l'azote organique est de moitié, malgré la déperdition des nitrates.

En résumé, les expériences de la troisième série, faites sur la tour, conduisent aux mêmes conclusions que celles de la seconde et de la première série. Malgré les lavages dus à la pluie, l'azote s'est fixé à dose considérable : parti-

culièrement sur les kaolins, qui ont donné leur maximum dans cette série.

On peut soupçonner ici l'influence de l'électricité atmosphérique : les pots étant au potentiel du sol, tandis que l'air qui les baigne était à un potentiel supérieur, en moyenne, de 600 à 800 volts, d'après mes mesures. Mais cette question est trop importante pour être discutée incidemment. J'y reviendrai.

Les expériences faites sur la tour et dans la prairie ont donné lieu à un examen spécial, celui des apports en ammoniaque et acide nitrique, fournis par la pluie et par l'atmosphère gazeuse. Observons que les apports gazeux de cet ordre étaient communs aux deux séries; tandis que les apports attribuables à la pluie ont eu lieu surtout sur la tour, les terrains placés dans la prairie étant disposés sous un abri.

Pour faire cette comparaison avec rigueur, d'une part, on a dosé directement et à mesure l'ammoniaque et l'acide nitrique dans l'eau de pluie, recueillie dans un udomètre placé à côté des pots, et l'on a tenu compte des traces d'ammoniaque, presque insensibles d'ailleurs, apportées par l'eau distillée des arrosages. D'autre part, on a déterminé la dose maximum des apports d'ammoniaque sous forme gazeuse.

1° *Pluie.*

Surface de l'udomètre.................... 298^{cq}

Azote ammoniacal de la pluie.

1884. Du 10 juin au 2 juillet. Eau recueillie : 185^{cc}.

Cette eau a été distillée avec une solution de soude, et l'ammoniaque condensée dans l'acide sulfurique décime titré. La perte de titre de celui-ci a donné :

Azote ammoniacal..................... $0^{gr},000250$

Du 27 juillet au 16. Eau recueillie : 215^{cc}.

Elle renfermait :

Azote ammoniacal..................	0^{gr},000098

Du 16 juillet au 23. Eau recueillie : 620^{cc}.

Elle renfermait :

Azote ammoniacal..................	0^{gr},000298

Du 23 juillet au 11 septembre. Eau recueillie : 2155^{cc}.

Azote ammoniacal, en tout..........	0^{gr},000990

Du 11 septembre au 22 octobre. Eau recueillie : 350^{cc}.

Azote ammoniacal : premier dosage...	0^{gr},000427
» deuxième dosage.	0,000399
Moyenne.......	0^{gr},000413
Total de l'azote ammoniacal de la pluie, pendant la durée des expériences de 1884............................	0^{gr},002049

Si nous rapportons ce chiffre à 113^{cq}, surface de l'un quelconque des pots mis en expérience, nous trouvons que chaque pot aura reçu, du 10 juin au 22 octobre 1884 :

1340^{cc} d'eau de pluie, renfermant :

Azote ammoniacal..................	0^{gr},000779

L'azote nitrique existait dans cette eau, comme on l'a vérifié; mais la proportion, étant trop petite dans chaque essai, n'a pu être dosée. On pourrait l'évaluer, d'après les essais analogues, au tiers du chiffre ci-dessus : ce qui ferait 0^{gr},00026. L'azote organique de la pluie a une valeur voisine, d'après les analyses connues. On aurait donc pour l'azote total venant de la pluie environ : 0^{gr},0013.

Dans la saison de 1885, les mêmes dosages ont été faits. Mais les données précédentes en indiquent suffisamment la marche, et, pour plus de simplicité, je me bornerai

à donner ici les chiffres réduits à la surface des pots (113^{cq}) et rapportés à deux périodes successives :

1885. Du 30 avril au 30 juin. Azote ammoniacal..............................	gr 0,00028
Du 30 juin au 25 septembre. 2025^{cc} ont fourni : $0^{gr},00083$ pour 298^{cq}; soit pour 113^{cq} : azote ammoniacal............	$0^{gr},00031$
Total...........	$0^{gr},00059$

chiffre un peu plus faible qu'en 1884 ($0^{gr},000779$).

Il existait des traces d'acide nitrique dans cette eau de pluie, comme on l'a vérifié; mais on n'a pu le doser exactement, même en opérant sur 2^{lit} d'eau. On a vérifié seulement que le poids de cet azote, rapporté à une surface de 113^{cq}, était cette fois inférieur à $0^{gr},0001$, d'après nos essais.

Ces chiffres sont du même ordre de grandeur que les nombres observés dans le parc de Montsouris (*Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour* 1884, p. 391), lesquels ont donné pour l'azote ammoniacal, pendant la même période des années 1877 à 1882, et pour la même surface, des valeurs oscillant entre $0^{gr},00036$ et $0^{gr},00088$: en moyenne, $0^{gr},00072$. L'azote nitrique serait le tiers environ de l'azote ammoniacal sur ce point de Paris. Mais à la station de Chimie végétale de Meudon, loin des fumées et des vapeurs des villes, nous l'avons souvent trouvé plus faible. En adoptant ce chiffre maximum et une valeur égale pour l'azote organique, on trouverait pour l'apport d'azote combiné venant de la pluie, sur chaque pot, la valeur totale : $0^{gr},0010$.

2° *Arrosage.*

Pendant les séries de jours secs, on a arrosé de temps en temps, avec de l'eau distillée, afin d'éviter que la terre ne durcît. Le volume de l'eau employée a été mesuré : il

s'élevait en tout à $1^{\text{lit}},500$ pour chaque pot. On a dosé sur l'eau d'un flacon recueilli simultanément (14^{lit}) les traces d'ammoniaque qu'elle contenait. Cette quantité, rapportée au volume total de l'eau d'arrosage ($1^{\text{lit}},500$), s'élevait à $0^{\text{gr}},00010$.

Cela fait en tout : $0^{\text{gr}},00069$ pour l'azote ammoniacal apporté en 1885 dans chaque pot par la pluie et l'arrosage réunis. En y ajoutant $0^{\text{gr}},00041$ pour l'azote nitrique et l'azote organique réunis, ce qui est un maximum, on aurait en définitive

$$0^{\text{gr}},0011$$

pour l'azote total combiné provenant des eaux.

Or l'azote fixé sur la terre des pots, dans les essais que je viens de rapporter, s'est élevé [1] :

	gr
Sable II	0,0277
Kaolin III	0,0345
Kaolin IV	0,0432

pendant la même saison de 1885; c'est-à-dire qu'il a été de trente à quarante fois aussi considérable que l'azote combiné, apporté par la pluie et l'arrosage réunis. Ajoutons, en outre, que les eaux de pluie qui ont coulé au dehors à plusieurs reprises ont dû entraîner, sous forme de nitrates, une dose d'azote très sensible.

Il résulte de ces dosages que l'azote fixé sur les terres n'a pas été apporté par les eaux atmosphériques. Il est même très probable que la perte due au drainage a été supérieure à celle qu'elles ont apportée, d'après d'autres expériences que j'ai faites sur ce point spécial. La fixation réelle de l'azote serait donc supérieure aux nombres précédents.

---

[1] L'expérience faite avec le sable I a été perdue.

3° *Azote ammoniacal gazeux.*

Examinons maintenant les apports d'azote combiné qui ont pu avoir lieu sous la forme d'ammoniaque gazeuse, apportée directement par l'atmosphère, indépendamment de l'ammoniaque dissoute dans l'eau de pluie.

L'atmosphère, en effet, renferme des traces d'ammoniaque gazeuse. D'après les analyses faites à Montsouris (*Annuaire pour* 1884, etc., p. 437), 100^{mc} d'air, recueillis en ce point de Paris, contiendraient en moyenne : $0^{gr},0022$ d'azote ammoniacal. D'après M. Schlœsing (*Contributions à l'étude de la Chimie agricole,* p. 39; 1885) l'ammoniaque contenue dans 100^{mc} d'air à Paris s'est élevée en moyenne (en 1875-1878) à $0^{gr},0025$; soit $0^{gr},0021$ d'azote : ce qui est à peu près le même nombre.

Quelque petits qu'ils soient, ces chiffres sont probablement trop forts pour être applicables à l'atmosphère des hauts plateaux de Meudon, les expériences des auteurs précités ayant été faites dans l'intérieur de Paris, c'est-à-dire dans l'intérieur d'une grande ville, qui émet sans cesse de l'ammoniaque; en raison de la décomposition des matières organiques qui s'y putréfient, et spécialement par les tuyaux d'évent des fosses d'aisances, tuyaux ouverts à la partie supérieure des toits. Sur le Pic du Midi, MM. Müntz et Aubin ont obtenu seulement $0^{gr},0013$ d'ammoniaque; soit $0^{gr},0011$ d'azote dans 100^{mc} d'air, à peu près la moitié de ce que l'on a trouvé à Paris.

Quoi qu'il en soit, il est certain que l'atmosphère contient des traces d'ammoniaque. Cette ammoniaque est-elle cédée à la terre, et quelle est la dose absorbée par le sol nu? Voilà ce qu'il convient d'examiner. Observons d'abord qu'une telle absorption coïncide avec un phénomène contraire, l'émission de traces sensibles d'ammoniaque par la terre végétale, en raison des décompositions organiques incessantes qui s'y accomplissent. J'ai fait, à

cet égard, en collaboration avec M. André, des expériences susceptibles de donner une idée de ce double phénomène (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 375). Or l'action fixatrice, exercée définitivement par le sol sur l'ammoniaque atmosphérique, est la résultante de ces deux actions.

On peut en obtenir, sinon la mesure exacte, du moins une valeur maximum, valeur probablement beaucoup trop élevée, en exposant pendant un certain temps, au contact de l'air libre, dans des capsules à fond plat, ou dans de larges conserves, de l'acide sulfurique étendu; puis en distillant la liqueur avec de la magnésie et en dosant l'ammoniaque dans le produit distillé.

En effet, l'acide sulfurique absorbe l'ammoniaque atmosphérique : son action à cet égard doit même être bien plus énergique que celle de la terre nue, les composés azotés de la terre ayant moins d'affinité pour les alcalis que l'acide sulfurique. En outre, ce dernier n'est pas susceptible de restituer à l'atmosphère, en vertu d'une autre réaction simultanée de signe contraire, une certaine quantité d'ammoniaque, comme le fait la terre végétale.

J'ai procédé à ces expériences. Très simples en principe, elles ont offert des difficultés imprévues. Tout d'abord, si l'on opère sans abri, l'acide est exposé à recevoir la pluie, qui ajoute son ammoniaque à celle de l'atmosphère. On évite cet accident, au moins en majeure partie, en plaçant au-dessus de la conserve qui contient l'acide étendu, à une hauteur de 3 à 4 décimètres, une planche carrée, fixée par quatre légers supports. La conserve reçoit cependant encore une partie de la pluie dans ces conditions. Les résultats observés sont donc un maximum; ce qui ne serait que plus concluant d'ailleurs pour l'objet de nos recherches.

Désireux d'opérer plus correctement, dans les essais

faits en 1886, j'ai pris le parti d'opérer sans écran supérieur et de surveiller attentivement l'atmosphère, en enlevant la capsule pendant la durée de chaque pluie : cette précaution est assez assujettissante; mais elle est la plus sûre.

Ce n'est pas la seule. En effet, l'acide étendu, exposé au contact de l'air, se concentre plus ou moins rapidement. Parfois même, sous l'influence du vent et d'un degré hygrométrique de l'air peu élevé, spécialement au sommet de la tour, la concentration se fait assez vite, et l'acide, si l'on n'y prend garde, est amené jusqu'à l'état demi-sirupeux. Dans cet état, il détruit et carbonise les poussières organiques, et il acquiert parfois une odeur de musc, qui a la propriété singulière d'attirer les fourmis ailées : ce qui m'a fait perdre à diverses reprises toute l'expérience. On évite ces accidents, en remplaçant de temps en temps l'eau évaporée par de l'eau distillée, soigneusement privée d'ammoniaque.

Voici les résultats définitifs que j'ai obtenus dans ce genre d'expériences, convenablement conduites sur les hauteurs des plateaux de Meudon, dans la Station de Chimie végétale, à 160^{m} d'altitude et loin des habitations.

(1) Du 30 juin au 25 septembre 1885 (trois mois).

Acide placé dans de larges conserves, abritées contre la pluie directe par un écran horizontal de même surface, situé au-dessus à $0^{m},3$ de distance. Surface de la liqueur : 271^{cq}. On a opéré simultanément, au voisinage du sol et en haut de la tour.

Au bas de la tour, la planche qui supportait la conserve étant placée dans une prairie, à 1^{m} du sol, on a trouvé :

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},00743$

Cela fait, pour la surface d'un pot (113^{cq}) :

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},0032$

On remarquera que ce chiffre est très supérieur à celui de l'azote ammoniacal de la pluie, pendant la même période: soit $0^{gr},00031$ sur la même surface (p. 41, en haut).

(2) Un autre essai simultané, fait en haut de la tour, a fourni, pour la surface d'un pot (113^{cq}) :

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},0025$

chiffre peu différent du précédent.

(3) Pendant la période d'avril à juin 1885 (3 mois), des dosages analogues exécutés dans la prairie, et rapportés à la même surface, ont fourni :

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},00158$

(4) Un essai fait sur un autre point de la prairie, en septembre et octobre 1886, avec une capsule non abritée, que l'on enlevait au moment de chaque pluie, a donné, pour la même surface (113^{cq}), en deux mois,

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},0016$

Tous ces nombres sont du même ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse.

Ajoutons que l'ammoniaque cédée à l'acide sulfurique par l'atmosphère illimitée, pendant un même intervalle de temps, mais à des époques différentes, a varié très sensiblement, d'une expérience à l'autre, sur le même point. Ainsi, dans deux expériences consécutives, faites en octobre 1886, avec une même capsule et une même quantité d'acide, on a obtenu, pour la surface de cette capsule (25^{cq}) :

(5) Premier essai : durée 7 jours...... $0^{mgr},068$
(6) Deuxième essai, consécutif au 1er :
18 jours.......................... $0^{mgr},035$

c'est-à-dire moitié moins pendant un intervalle de temps double.

Pour rendre ces résultats comparables avec les précédents, on les a rapportés tous à la durée d'une semaine et à la surface de 113^{cq}, ce qui donne, aux diverses époques envisagées :

(1)................	0^{mgr},27
(2)................	0^{mgr},21
(3)................	0^{mgr},13
(4)................	0^{mgr},20
(5)................	0^{mgr},31
(6)................	0^{mgr},08

Il résulte de ces nombres que la proportion de l'ammoniaque atmosphérique au voisinage du sol est fort variable, la quantité absorbée par l'acide sulfurique demeurant toujours excessivement faible.

Revenons maintenant à nos essais comparatifs. En ajoutant les essais faits depuis le mois d'avril jusqu'au mois d'octobre 1885, et rapportés à une surface de 113^{cq}, on trouve :

Azote ammoniacal..................... 0^{gr},0048

Telle est la proportion d'azote ammoniacal gazeux, tirée de l'atmosphère, qui a été fixée sur une surface de 113^{cq} dans l'espace de six mois, en 1885, par l'acide sulfurique étendu, dans une prairie des plateaux élevés de Meudon, au voisinage des pots qui contenaient les terrains argileux soumis à mes expériences. Cela ferait, pour une surface de 1 hectare : 4^{kg},2.

Observons de nouveau que ces nombres ne sauraient être appliqués à l'action de la terre nue sur l'atmosphère, sans une exagération manifeste. L'ammoniaque fixée réellement doit être beaucoup plus faible, l'action exercée par la terre étant moins active que celle de l'acide sulfurique et balancée en partie par des déperditions de signe contraire, ainsi que nous l'avons établi dans le Mémoire cité plus haut (t. XI, p. 375). Les conclusions aux-

quelles nous parviendrons, en appliquant aux sols les données d'absorption observées avec l'acide sulfurique, n'en seront que plus décisives.

En effet,

Ce chiffre................................	$0^{gr},0048$
Ajouté à l'azote combiné apporté par la pluie............................	$0^{gr},0011$
Donne un total de......................	$0^{gr},0059$

ce qui répondrait à $5^{kg},2$ par hectare.

Or l'azote fixé pendant le même temps, sur la même surface des terrains argileux soumis à mes expériences, s'est élevé, je le répète, aux chiffres suivants :

			Par hectare.
II..........	$0^{gr},0277$	soit près de	25^{kg}
III.........	$0^{gr},0345$	soit	31^{kg}
IV..........	$0^{gr},0432$	soit	38^{kg}

c'est-à-dire qu'il a été de 5 à 7 fois aussi considérable.

L'azote fixé sur les terrains mis en expérience, au contact de l'air libre, n'est donc attribuable, pour sa portion principale du moins, ni aux apports de l'eau de pluie, ni à ceux de l'ammoniaque gazeuse atmosphérique. Cette démonstration suffirait déjà; mais elle sera rendue plus complète tout à l'heure par les expériences faites en vases clos.

Série complémentaire.

Pendant une autre série d'expériences analogues, mais préliminaires, faites en 1884, j'ai opéré sur une série d'échantillons de sable argileux (I), exposés sur la tour et à son pied, au sein de pots offrant une surface de 113^{cq}; dans des conditions plus complexes d'ailleurs, ce sable étant mêlé de matières organiques de nature diverse, dans la proportion de 1 à 2 centièmes. J'ai trouvé que

ce sable, pendant un espace de temps de cinq semaines (août et septembre 1884), avait fixé les doses d'azote suivantes.

1. Sable argileux (I) mêlé de coton : poids du sable supposé sec : 761gr. On opère en haut de la tour, à l'air libre, dans un pot de porcelaine vernie, percé d'un trou au fond. Voici les résultats :

État initial (fin de juillet 1884).

Sable (sec)	761gr	Azote organique	gr 0,0541
		Azote nitrique	0,0002
Coton	10gr	Azote organique	0,0043
		Somme	0gr,0586

État final (fin de septembre 1884).

Sable (sec)	722gr	Azote organique	gr 0,0604
		Azote nitrique	0,0036
Coton (1)		Azote organique	0,0074
		Somme	0gr,0714

Le gain brut en azote est de .... 0gr,0128.

Ce gain est évalué trop bas, parce que le vent a emporté 39gr de sable; soit un vingtième environ, renfermant 0gr,003 d'azote : ce qui porterait le gain total à 0gr,016.

En outre, l'eau de pluie a traversé le pot et s'est perdue au dehors, en entraînant par drainage une partie des nitrates.

D'autre part, la pluie avait apporté pendant ce temps, d'après les dosages comparatifs effectués sur l'eau de l'udomètre :

Azote ammoniacal 0gr,00025;

l'azote nitrique correspondant peut être évalué à 0gr,00008

(1) Mêlé d'un peu de sable adhérent : ce qui a amené le poids total à 12gr,8.

au plus et l'azote organique au même chiffre. Mais les eaux qui ont traversé le pot et se sont perdues ont dû entraîner une déperdition au moins équivalente d'azote nitrique et autre. Nous négligerons cette déperdition, qui agit en sens inverse du résultat cherché.

Enfin l'azote de l'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique étendu, sur une surface identique, pendant la durée de cette expérience, a été trouvé égal à 0gr,0022.

La somme de ce chiffre et de l'azote ammoniacal et nitrique de la pluie est 0gr,0026.

Or cette somme représente seulement le cinquième de l'azote fixé sur les matières du pot, azote évalué cependant trop bas, à cause des pertes signalées plus haut. Cet azote fixé représente un gain supérieur à 0gr,0115; et il équivaut environ à 10kg par hectare, chiffre minimum, comme il vient d'être dit. Ajoutons qu'il représente lui-même un cinquième de l'azote initial de l'argile.

2. Une expérience semblable a été faite en haut de la tour, avec le même sable et le même coton, à côté de la précédente; la durée et les conditions étant les mêmes. Voici les résultats.

État initial (fin de juillet 1884).

			gr
Sable (sec).............	617gr	Azote organique....	0,0439
		Azote nitrique.....	0,0002
Coton..................	10gr	Azote organique....	0,0043
		Somme.....	0gr,0486

État final (fin de septembre 1884).

			gr
Sable (sec).............	581gr	Azote organique...	0,0472
		Azote nitrique.....	0,0006
Coton........................		Azote organique....	0,0070
		Somme.....	0gr,0548

Gain brut en azote........................ 0gr,0062

Si l'on tient compte de la perte du sable emporté par le vent (36^{gr}), on portera ce gain d'azote à... 0^{gr},0085.

L'action de la pluie, etc., donne lieu aux mêmes déperditions et observations que ci-dessus. L'azote des apports atmosphériques ne pouvant dès lors surpasser.. 0^{gr}, 0026 il y a eu, en définitive, un gain de........... 0^{gr}, 006 soit un huitième de l'azote initial; gain supérieur à 5^{kg} par hectare environ.

3. Voici des expériences semblables, faites au bas de la tour, dans la prairie, à 0^{m}, 70 du sol; mêmes durée et conditions.

État initial (fin de juillet 1884).

			gr
Sable (sec).............	751^{gr}	Azote organique...	0,0534
		Azote nitrique.....	0,0002
Coton..................	10^{gr}	Azote organique....	0,0043
		Somme.....	0^{gr}0579

État final (fin de septembre 1884).

			gr
Sable (sec)..............	705^{gr}	Azote organique...	0,0667
		Azote nitrique.....	0,0001
Coton.........................		Azote organique....	0,0055
		Somme.....	0^{gr}, 0723

Gain brut en azote..... 0^{gr},0141.

41^{gr} de sable ont été perdus; ce qui porterait le gain d'azote à 0^{gr}, 018; indépendamment de la perte due aux lavages par la pluie.

La pluie a apporté en azote combiné.............	0^{gr}, 00041
L'ammoniaque gazeuse, au maximum............	0^{gr}, 0022
Somme.....	0^{gr}, 0026

c'est-à-dire le sixième au plus du gain brut.

Le gain réel était supérieur à........... 0^{gr}, 0154; c'est-à-dire de près du quart de l'azote initial, soit environ 14^{kg} par hectare.

4. Autre expérience faite avec le même sable, mêlé d'amidon (50gr), pendant la même période, en haut de la tour; mêmes durée et conditions.

État initial (fin de juillet 1884).

Sable (sec) ..	770gr	renfermant	Azote organique....	gr 0,0548
			Azote nitrique.....	0,0002
Amidon......	50gr		Azote.............	0,0140
			Somme.....	0gr0690

État final (fin de septembre 1884).

Sable sec + amidon séché (¹).	779gr	Azote organique.	gr 0,0739
		Azote nitrique..	0,0002
		Somme.....	0gr,0741

Gain brut en azote 0gr,0049

41gr de sable environ ont été perdus; ils devaient renfermer :

Azote.................. 0gr,003;

ce qui porterait, en négligeant les déperditions dues à la pluie, le gain à .... 0gr,009 chiffre très supérieur aux apports atmosphériques possibles (0gr,0026), et voisin du huitième de l'azote initial.

Ce gain répondrait à 8kg par hectare.

5. Autre expérience, faite en haut de la tour; mêmes durée et conditions :

État initial (fin de juillet 1884).

Sable (supposé sec).....	809gr	Azote organique....	gr 0,0576
		Azote nitrique......	0,0002
Amidon................	50gr	Azote organique....	0,0140
		Somme.....	0gr,0718

(¹) L'azote initial de l'amidon a été dosé isolément; mais, à la fin, comme on ne pouvait séparer exactement l'amidon du sable, on a opéré le dosage d'azote sur l'ensemble.

État final (fin de septembre 1884).

Sable + amidon, séchés..	823^{gr}	Azote organique....	$\overset{gr}{0,0870}$
		Azote nitrique......	0,0003
		Somme.....	$0^{gr},0873$

Gain brut en azote ..... $0^{gr},0153$

En tenant compte du sable perdu (27^{gr}), le gain serait porté à.................................... $0^{gr},185$ chiffre qui surpasse de beaucoup les apports atmosphériques possibles, soit $0^{gr},0026$.

Il faudrait d'ailleurs, comme précédemment, y ajouter encore l'azote nitrique et autre entraîné par les lavages dus à la pluie.

Ce gain, voisin de $0^{gr},016$, forme le quart de l'azote initial; il répondrait à 14^{kg} par hectare.

6. Autre expérience, en bas de la tour, dans la prairie, à $0^{m},70$ du sol; mêmes durée et conditions :

État initial (fin de juillet 1884).

Sable (supposé sec)	747^{gr}	Azote organique....	$\overset{gr}{0,0531}$
		Azote nitrique......	0,0002
Amidon................	50^{gr}	Azote organique....	0,0140
		Somme.....	$0^{gr},0673$

État final (fin de septembre 1884).

Sable + amidon, séchés...	775^{gr}	Azote organique....	$\overset{gr}{0,0824}$
		Azote nitrique......	0,0002
		Somme.....	$0^{gr},0826$

Gain brut en azote...... $0^{gr},015$

En tenant compte du sable perdu (22^{gr}), le gain serait $0^{gr},0175$. Il faudrait y ajouter encore l'azote nitrique et autre perdus par les lavages dus à la pluie.

Tel quel, ce chiffre est très supérieur aux apports atmo-

sphériques possibles ($0^{gr}, 0026$) : c'est le quart de l'azote initial. Il répond, en déduisant ces apports, à 13^{kg} par hectare.

J'avais entrepris des expériences semblables et simultanées avec les hydrates de carbone solubles, tels que la dextrine et la gomme. Mais ces matières ont été entraînées en proportion considérable par les lavages dus à la pluie, avec l'azote qui pouvait s'y être fixé. En outre, pendant les périodes de sécheresse consécutives aux pluies, il s'y est développé diverses fermentations : ce qui m'a empêché de donner suite à ce groupe d'essais et d'en pousser les analyses jusqu'au bout.

Dans tous les essais complets de la série que je viens d'exposer, il y a eu fixation d'azote : précisément comme dans les essais exécutés avec le même sable argileux, sans aucune addition. En effet, les résultats obtenus avec le sable mêlé de coton et d'amidon indiquent des gains d'azote de 5^{kg} à 14^{kg} par hectare, et cela pour un terrain presque stérile à l'origine. Ce sont ces premiers résultats, obtenus en 1884, qui m'ont engagé à instituer les expériences méthodiques, faites en 1885 et 1886 avec les terrains argileux sans aucun mélange, expériences que j'ai exposées plus haut.

En résumé, toutes les expériences faites avec les terrains argileux, seuls ou mêlés de petites quantités de matières organiques insolubles, toutes les expériences, dis-je, concourent à établir la fixation de l'azote atmosphérique sur les sols argileux. Elles établissent en outre qu'une telle fixation d'azote s'opère indépendamment des apports atmosphériques d'azote combiné. C'est ce que vont démontrer, d'une façon plus complète encore et sans réplique possible, les expériences faites en vases clos, lesquels éliminent toute influence attribuable aux composés azotés, tels que l'acide nitrique et l'ammoniaque, disséminés à faible dose dans l'atmosphère illimitée.

QUATRIÈME SÉRIE. — *Flacons bouchés à l'émeri.*

C'est ici la série fondamentale pour la démonstration de la fixation de l'azote par les sols argileux.

On a fait séjourner les terrains définis plus haut dans de grands flacons de verre blanc, de la capacité de 4^{lit}, remplis d'air, contenant 1 kilog. de sable, et bouchés à l'émeri.

On s'est proposé, en outre, dans cette série, d'étudier l'influence de la lumière sur la fixation de l'azote. A cet effet, les flacons ont été : les uns placés dans l'obscurité (au sein d'une armoire bien close); les autres exposés à la lumière diffuse.

Remarquons ici que la dose de matière organique contenue dans 1 kilog. de nos sables est peu considérable, étant demeurée comprise entre 1 et 2 grammes (p. 76 et 77); il en résulte que l'oxygène initial du flacon n'a pas été absorbé en totalité, du moins pendant le cours des expériences. Cette condition pourrait ne pas être réalisée si l'on opérait avec de la terre végétale proprement dite, bien plus riche en carbone organique, et elle pourrait influer dès lors sur le mode d'existence des microbes de cette terre (p. 62), conservée en vases clos.

On a ajouté un peu d'eau (10 centimètres cubes d'ordinaire) dans chaque flacon, au début de l'expérience.

On les a ouverts une seule fois, pour prélever dans chacun 500 grammes de terre, destinés aux analyses. On agitait le vase de temps en temps. Pour les flacons placés dans l'obscurité de l'armoire, cette opération, ainsi que l'ouverture du flacon, a eu lieu la nuit.

Voici les résultats :

I. — **Sable argileux jaune** (défini aux p. 19 et 21).

Terre supposée sèche : 1^{kg}.

État initial. — 30 avril 1885.

Eau pour 100 parties de matière brute, séchée à 110°... 2,08

ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche : $21^{gr},2$

Azote organique..............	0,0833 gr
Azote des nitrates............	0,0077
Somme.....	0gr,0910

Le 6 juillet, on a prélevé 500 grammes de terre, dans chacun des deux flacons. On a trouvé :

Terre sèche : 1kg.

	Lumière.	Obscurité.
Eau pour 100, etc.	2,85	2,95
Soit pour 1kg sec...	29gr,4	30gr,4
	gr	gr
Azote organique...	0,0964	0,0879
Azote nitrique....	0,0015	0,0046
Somme.....	0gr,0979	0gr,0925

Le 10 octobre, on a mis fin à l'expérience, en analysant les 500 grammes de terre restés dans chaque flacon.

Matière sèche : 1kg.

	Lumière.	Obscurité.
Eau pour 100, etc.	3,02	2,77
Ce qui fait pour 1kg terre sèche......	31gr,1	28gr,6
	gr	gr
Azote organique...	0,1222	0,1022
Azote nitrique....	0,0067	0,0077
Somme.....	0gr,1289	0gr,1099

Le gain en azote est :

Dans le flacon exposé à la lumière.......	0gr,0379
Dans le flacon maintenu dans l'obscurité..	0gr,0189

Ainsi, il y a eu fixation d'azote libre sur ce sol conservé dans les flacons fermés, précisément comme à l'air libre.

Cette fixation a eu lieu progressivement : plus lentement aux débuts,

Mai à juillet .... 0gr,0069 et 0gr,0045

que par la suite

Juillet à octobre .... 0gr,031 et 0gr,0274;

comme si le phénomène était corrélatif du développement d'un être vivant.

La fixation d'azote a été moindre dans l'obscurité (0gr,0189) qu'à la lumière (0gr,0379); quoique réelle dans les deux cas.

Pendant l'espace de six mois, elle s'est élevée, à la lumière, à plus du tiers de l'azote initial. Dans l'obscurité, elle a été du cinquième de l'azote initial, pendant la même période.

L'état de nitrification, qui avait rétrogradé un peu aux débuts (juin à juillet), s'est rétabli vers la fin à son taux initial; il n'a donc pas exercé d'influence sensible sur la marche de la fixation de l'azote par le sol mis en expérience.

II. — Autre sable argileux (défini p. 25).

On y a ajouté de l'eau, à dose beaucoup plus forte que pour le sable précédent, de façon à porter cette dose à 100 grammes environ dans chaque flacon.

Terre sèche : 1kg.

État initial. — 30 avril 1885.

	gr
Azote organique	0,1101
Azote nitrique	0,0018
Somme	0gr,1119

Le 6 juillet, on a prélevé 500 grammes dans chaque flacon, pour la première analyse; ce qui a fourni, pour 1 kilog. de terre sèche :

	Lumière (1).	Obscurité.
Eau pour 100, etc.	9,79	10,6
Ce qui fait pour 1kg sec	109gr	119gr

(1) Il s'est développé des moisissures vertes; en raison, sans doute, de

	gr	gr
Azote organique...	0,1169	0,1230
Azote nitrique....	0,0019	0,0029
Somme.....	0^{gr},1188	0^{gr},1259

Le 10 octobre, fin de l'expérience : on a analysé les 500 grammes de terre restants.

Terre sèche : 1^{kg}.

	Lumière (¹).	Obscurité.
Eau pour 100, etc..	9,60	10,1
Ce qui fait pour 1^{kg} sec............	106^{gr}	112^{gr}
	gr	gr
Azote organique...	0,1455	0,1343
Azote nitrique....	0,0048	0,0029
Somme.....	0^{gr},1503	0^{gr},1372

Les faibles variations dans la dose de l'eau des deux échantillons tiennent aux évaporations et condensations locales, qui se sont produites à l'intérieur des flacons.

Le gain en azote est :

Dans le flacon exposé à la lumière.......	0^{gr},0384
Dans le flacon maintenu dans l'obscurité.	0^{gr},0253

Ce sont presque les mêmes nombres que pour le sable argileux (I); quoique la richesse en azote ne fût pas la même et la dose d'eau très inégale.

Ainsi, il y a eu fixation d'azote libre sur ce sol, dans les flacons comme à l'air libre.

La fixation a été progressive, plus lente aux débuts, au moins dans le flacon exposé à la lumière,

Mai à juillet........................ 0^{gr},0069

la dose notable de l'eau : ce qui n'a d'ailleurs été observé dans aucune autre expérience.

(¹) Même remarque que plus haut, l'essai portant sur le même flacon.

que par la suite

Juillet à octobre	$0^{gr},0315$

Cependant, le flacon maintenu dans l'obscurité a donné deux nombres très voisins, pendant les mêmes périodes :

Mai à juillet	$0^{gr},014$
Juillet à octobre	$0^{gr},012$

La fixation d'azote a été moindre dans l'obscurité ($0^{gr},0253$) qu'à la lumière ($0^{gr},0384$). En six mois, à la lumière, elle s'est élevée au tiers de l'azote initial; dans l'obscurité, à près du quart de l'azote initial.

La nitrification ne donne lieu à aucune observation spéciale; si ce n'est relativement à sa petitesse, qui ne permet pas de lui faire jouer un rôle dans le phénomène.

III. — **Argile, kaolin** (*voir* p. 19).

État initial. — 30 avril 1885.

Terre supposée sèche : 1^{kg}.

Eau pour 100, etc.	4,92
Ce qui fait, pour 1^{kg} sec.	$51^{gr},8$

	gr
Azote organique	0,0206
Azote des nitrates	0,0004
Somme	$0^{gr},0210$

On a ajouté 10 grammes d'eau environ dans chaque flacon.

Le 6 juillet, premier prélèvement de 500 grammes dans chaque flacon.

Matière supposée sèche : 1^{kg}.

	Lumière.	Obscurité.
Eau pour 100, etc.	5,69	5,86
Ce qui fait, pour 1^{kg} sec	$60^{gr},3$	$62^{gr},2$

	gr	gr
Azote organique...	0,0392	0,0346
Azote nitrique	0,0002	0,0002
Somme.....	0^{gr},0394	0^{gr},0348

Le 10 octobre, prélèvement final.

Terre supposée sèche : 1^{kg}.

	Lumière.	Obscurité.
Eau pour 100, etc.	5,80	6,03
Ce qui fait pour 1^{kg} sec.............	61^{gr},6	64^{gr},1
	gr	gr
Azote organique...	0,0494	0,0433
Azote nitrique	Traces.	Traces.
Somme.....	0^{gr},0494	0^{gr},0433

Le gain en azote est :

Dans le flacon exposé à la lumière....... 0^{gr},0284
Dans le flacon resté dans l'obscurité ..... 0^{gr},0223

nombres voisins de ceux qui ont été observés avec les sables argileux, quoique un peu plus faibles en valeur absolue; mais ils sont relativement plus forts, si on les compare à la dose d'azote initiale.

L'inégalité entre le flacon éclairé et le flacon obscur est moindre, cette fois, qu'avec les sables jaunes.

Ainsi, il y a eu fixation d'azote libre sur ce sol, dans les deux flacons, à la lumière, comme dans l'obscurité.

La fixation s'est opérée, cette fois, plus vite dans la première période,

Mai à juillet.................. 0^{gr},0184 et 0^{gr},0138

que dans la seconde

Juillet à octobre............. 0^{gr},010 et 0^{gr},085;

mais elle a été toujours progressive, et un peu plus faible dans l'obscurité (0,0223), qu'à la lumière (0,0284).

Enfin, l'azote a plus que doublé dans les deux cas.

La nitrification a été insignifiante; probablement en raison du développement d'un peu de matière végétale verte : développement qui n'a pas entravé la fixation de l'azote par le sol, dans les conditions du moins de l'expérience actuelle ; car la végétation, dès qu'elle devient active, tend à consommer de l'azote, comme il sera dit dans l'un des Mémoires suivants. Mais, je le répète, cette action était trop faible pour entraver l'expérience actuelle.

IV. — Argile, kaolin brut (*voir* p. 20).

État initial. — 30 avril 1885.

Terre supposée sèche : 1^{kg}.

Eau pour 100, etc.	4,65
Ce qui fait, pour 1^{kg} sec	$48^{gr},4$
	gr
Azote organique	0,1045
Azote des nitrates	0,0020
Somme	$0^{gr},1065$

On ajoute de l'eau dans les flacons, sans la doser.

L'essai fait avec le flacon exposé à la lumière a été perdu, par suite d'un accident. Voici les chiffres fournis par le flacon resté dans l'obscurité :

Terre supposée sèche : 1^{kg}.

	1885.	
	30 juin	10 octobre.
Eau pour 100, etc.		9,35
Ce qui fait pour 1^{kg} sec		103^{gr}
	gr	gr
Azote organique	0,1120	0,1181
Azote nitrique	0,0028	0,0055
Somme	$0^{gr},1148$	$0^{gr},1236$

Cette expérience a mal marché ; sans doute à cause du peu d'homogénéité de cette argile et de sa difficile pénétration par les gaz (*voir* p. 20 et 30). Cependant elle a donné

lieu au même résultat définitif que les précédentes, c'est-à-dire à une fixation d'azote s'élevant à 0gr,0171, et opérée progressivement :

Mai et juin	0gr,0083
Juillet à octobre.....	0gr,0088;

en tout un sixième de l'azote initial.

Ainsi, la fixation de l'azote en vases clos a eu lieu sur tous les terrains étudiés, et elle s'est faite d'une manière progressive : précisément comme à l'air libre et suivant des proportions du même ordre.

Elle s'est opérée dans l'obscurité, aussi bien qu'à la lumière diffuse, mais plus activement sous cette dernière influence.

Enfin la fixation de l'azote sur les terrains argileux, sous la forme d'acide nitrique ou d'ammoniaque, n'a été constatée dans aucun cas ; elle s'est effectuée cependant, mais sous la forme de composés amidés complexes, insolubles, de l'ordre de ceux qui existent dans les êtres vivants. Ces composés sont d'ailleurs hydrocarbonés; car j'établirai l'existence d'une proportion notable de carbone dans les terrains mis en expérience (*voir* le second Mémoire, p. 74). Ces faits indiquent que l'action fixatrice d'azote est attribuable à des microorganismes : peut-être à ceux-là mêmes qui fixent la silice, c'est-à-dire aux diatomées, lesquelles ont donné lieu à de si importantes formations géologiques.

J'ai cru nécessaire de pousser plus loin la démonstration, en effectuant la contre-épreuve qui consiste à stériliser les terrains ; il suffit de les porter à une température capable d'y détruire les êtres vivants, sans altérer sensiblement la constitution des composés chimiques que ces terrains renferment. On cherche alors si le terrain ainsi traité conserve encore la propriété de fixer l'azote atmosphérique : or c'est une propriété qu'il a complètement perdue, comme je vais l'établir.

CINQUIÈME SÉRIE. — *Stérilisations.*

1 kilogramme de chacun des sables argileux précédents, de richesse connue en azote, a été placé dans un flacon de 4 litres, et le tout porté à 100 degrés, pendant deux heures, dans un grand bain-marie où le flacon était complètement immergé. Comme toutes les parties pouvaient n'avoir pas atteint cette température, on a pris soin de compléter l'action par un courant de vapeur d'eau, prolongé pendant cinq minutes.

Un thermomètre intérieur passait à travers le bouchon du flacon, où il était rendu mobile à l'aide d'un caoutchouc. Il a été placé d'abord au centre du flacon, puis promené dans ses diverses régions; ce qui a permis de vérifier que la température de 100° était réellement atteinte partout.

Cela fait, et sans arrêter le courant de vapeur d'eau, on enlève le bouchon du flacon et on le remplace par un autre bouchon, ajusté à l'avance et percé dans son axe d'un trou vertical que traverse un tube de verre, recourbé au dehors à angle droit, puis renflé extérieurement en forme d'ampoule : l'ampoule se termine par une pointe effilée. Elle est destinée à filtrer l'air, qui doit rentrer pendant le refroidissement.

Voici quelles précautions ont été prises pour cette filtration. Dans l'ampoule et dans une portion du tube qui la suit, on a disposé d'avance un tampon de coton, glycériné préalablement. Le bouchon, avec son tube et son ampoule à coton glycériné, ont été alors déposés dans une étuve et celle-ci maintenue pendant plusieurs heures à la température de 130° : opération qui a pour but de stériliser le bouchon, son tube, son ampoule et le coton glycériné, destiné à tamiser l'air et à le débarrasser de ses poussières.

Cette opération accomplie, on sort le bouchon de l'étuve et on le dispose aussitôt, sur la tubulure du flacon de 4 litres renfermant la terre et déjà porté à 100° pendant 2 heures; on fixe le bouchon, sans sortir ce flacon de son bain-marie. Au moment même, on arrête le courant final de vapeur d'eau, qui traversait ce flacon pour en compléter l'échauffement, ainsi qu'il vient d'être dit. Aussitôt après avoir posé le bouchon sur le col du flacon, on le recouvre extérieurement de cire fondue. Puis on laisse refroidir très lentement le bain-marie, de façon que l'air extérieur ne puisse pénétrer que peu à peu dans le flacon, et cela en traversant le tampon de ouate glycérinée, qui en arrête complètement les poussières.

Cela fait, les ballons ont été abandonnés à eux-mêmes, du 10 juillet au 6 octobre 1885. On a opéré avec les quatre terrains déjà employés dans les expériences ci-dessus.

Voici les résultats observés.

I. — **Sable argileux** (p. 19 et 21).

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau pour 100, etc.	1,91	1,45
Ce qui fait pour 1^{kg} sec	$19^{gr},5$	$14^{gr},7$
	Avant chauffage.	Après chauffage et conservation.
	gr	gr
Azote organique	0,1035	0,0991
Azote des nitrates	0,0074	0,0055
Somme	$0^{gr},1109$	$0^{gr},1046$

On voit d'abord que le sable s'est desséché dans le flacon à 100°, et que la vapeur d'eau introduite à la fin ne lui a pas restitué toute l'eau perdue d'abord. Cependant la dose d'eau qui restait était comparable à celle

que le sable renfermait lorsqu'il fixait l'azote (p. 55). Or la dose d'azote n'a pas augmenté pendant les trois mois de conservation. Elle a même été trouvée un peu plus faible qu'avant le chauffage : ce qui est dû sans doute à quelque réaction, minime d'ailleurs, qui se sera produite au moment du chauffage par la vapeur d'eau, aux dépens de la matière azotée, et à l'élimination de l'ammoniaque résultante.

II. — Autre sable argileux (p. 25).

Terre sèche : 1kg.

	Avant chauffage.	Après chauffage et conservation.
Eau pour 100, etc..........	4,00	3,53
Ce qui fait pour 1kg sec.....	41gr,7	36gr,5
	gr	gr
Azote organique............	0,1384	0,1270
Azote nitrique.............	0,0048	0,0031
Somme......	0gr,1432	0gr,1301

La dose d'azote a cessé de croître ; elle a même un peu diminué, sans doute pour les motifs signalés avec le sable précédent.

III. — Argile, kaolin (p. 19).

Terre sèche : 1kg.

	Avant chauffage.	Après conservation.
Eau pour 100, etc..........	4,48	4,08
Ce qui fait pour 1kg sec......	46gr,7	42gr,5
	gr	gr
Azote organique............	0,0329	0,0301
Azote des nitrates..........	0,0000	0,0000
Somme......	0gr,0329	0gr,0301

Observations identiques aux précédentes.

IV. — **Autre kaolin** (p. 20).

Terre sèche : 1^{kg}.

	Avant chauffage.	Après conservation.
Eau pour 100, etc	4,57	4,30
Ce qui fait pour 1^{kg} sec	47^{gr},7	44^{gr},9
	gr	gr
Azote organique............	0,0622	0,0603
Azote nitrique	0,0029	0,0035
Somme.....	0^{gr},0651	0^{gr},0638

Mêmes observations.

Ainsi, dans toutes ces expériences, l'azote est resté stationnaire; il a même un peu diminué, en raison de la réaction initiale de la vapeur d'eau. Les nitrates sont aussi demeurés stationnaires, les petites variations observées ne dépassant pas la limite des erreurs d'expérimentation.

Il résulte de ces observations que le chauffage a détruit dans tous ces terrains la cause de fixation de l'azote : ce qui autorise à attribuer cette cause à un être vivant. Cette opinion est confirmée d'ailleurs par le fait que l'azote fixé réside dans des composés organiques (p. 25, 62, 74).

Les terrains ainsi stérilisés ont été soumis à diverses contre-épreuves nouvelles. Ainsi on a vérifié qu'ils n'ont pas repris leur aptitude à fixer l'azote, pendant la même période de temps (trois mois) :

Ni sous l'influence de l'air libre, dans la chambre intérieure, où s'étaient faites toutes les séries de ces expériences;

Ni par une addition d'une petite quantité de la terre originelle, non stérilisée.

C'est ce que montrent de nombreuses analyses; je vais donner les principales.

I. — Sable jaune stérilisé.

1. *État initial.*

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau pour 100, etc.	1,45
Ce qui fait pour 1^{kg} de terre sèche.	$14^{gr},7$

	gr
Azote organique	0,0991
Azote nitrique	0,0055
Somme	$0^{gr},1046$

2. Le même sable, abandonné à l'air libre dans un ballon ouvert, aussitôt après chauffage. Du 10 juillet au 6 octobre 1885.

Terre sèche : 1^{kg}.

Eau pour 100, etc.	0,93
Ce qui fait pour 1^{kg} sec	$9^{gr},4$

	gr
Azote organique	0,0908
Azote nitrique	0,0067
Somme	$0^{gr},0975$

L'azote nitrique est toujours demeuré sensiblement le même. Quant à l'azote organique, il est un peu plus faible : probablement parce que la vapeur d'eau avait agi un peu plus pendant l'échauffement à 100° sur le flacon qui a été abandonné ensuite à l'air libre, que sur le témoin qui a servi à constater l'état initial du sable stérilisé. En tous cas, l'azote n'a pas augmenté sous l'influence des poussières atmosphériques.

3. Le même sable. Après stérilisation, on a ouvert le ballon le lendemain, on y a introduit quelques grammes de sable non stérilisé, et l'on a rebouché le ballon, sans précautions spéciales d'ailleurs. On a abandonné le ballon à lui-même, du 10 juillet au 6 octobre 1885. On a obtenu alors, par l'analyse :

Terre sèche : 1kg.

Eau pour 100, etc	1,94
Ce qui fait pour 1kg sec......	19gr,6
	gr
Azote organique	0,0970
Azote nitrique	0,0072
Somme...	0gr,1042

Ce sont les mêmes chiffres que dans l'état initial stérilisé.

Le sable additionnel n'a donc pas rétabli la faculté de fixer l'azote, au moins pendant la durée de cet essai; probablement parce que la dose du sable ajouté est faible et que la multiplication des êtres organiques qu'il renferme ne s'opère que lentement.

4. Le même sable, chauffé simplement à 130° dans une étuve, refroidi, puis additionné de quelques grammes de sable non chauffé. Conservé en vase ouvert, du 10 juillet au 6 octobre 1885. On a obtenu alors par l'analyse :

Terre sèche : 1kg.

Eau pour 100, etc...........	1,94
Ce qui fait pour 1kg sec......	19gr,6
	gr
Azote organique.............	0,0966
Azote nitrique	0,0051
Somme...	0gr,1017

Ce sont toujours à peu près les mêmes chiffres.

Dans ce laps de temps la chute des poussières de l'air, jointe à l'addition d'une petite quantité de sable non chauffé, n'a donc pas rétabli la faculté de fixer l'azote; conformément à ce qui a été dit à l'occasion de l'essai n° 3.

5. Même sable, chauffé à l'étuve à 130°; additionné, après refroidissement, de 25gr d'eau distillée. Conservé en vase ouvert, du 10 juillet au 6 octobre 1885.

Terre sèche : 1kg.

Eau pour 100, etc.	2,65
Ce qui fait pour 1kg sec.	27gr,4
	gr
Azote organique	0,1027
Azote nitrique	0,0065
Somme...	0gr,1092

Ici il semblerait que l'action aurait recommencé, sous les influences simultanées de l'eau et des poussières de l'air ; mais si faiblement, en définitive, dans la durée de cette expérience, qu'il y a doute.

IV. — Argile, kaolin.

Les numéros (1), (2) à (5) désignent les mêmes conditions définies dans les pages précédentes, sous les mêmes numéros de paragraphes, pour le sable (I) :

Terre sèche : 1kg.

	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).
Eau pour 100, etc.	4,08	2,64	»	2,54	2,56
Fait pour 1kg sec.	42gr,5	27gr,1	»	26gr,0	26gr,2
	gr	gr	gr	gr	gr
Azote organique.	0,0301	0,0303 (2 dosages)	0,0295	0,0301	0,0280
Azote nitrique...	0,0000	Traces.	Traces.	0,0004	0,0009
Somme...	0gr,0301	0gr,0303	0gr,0295	0gr,0305	0gr,0289

Ce sont toujours les mêmes chiffres, observés après la série des traitements définis dans le texte, que pour l'état initial stérilisé.

Ces résultats sont décisifs. Ils montrent en effet que la faculté de fixer l'azote aux dépens de l'atmosphère n'est pas due à une action chimique proprement dite, s'exerçant indépendamment de la vie des êtres organisés.

On voit en même temps que, dans les expériences où le sol n'a pas été stérilisé, on ne saurait supposer que l'azote ammoniacal de l'atmosphère ait été fixé directement par le sable argileux, puis transformé à mesure par des actions purement chimiques en composés complexes. Car ces actions auraient dû continuer à s'exercer sur les sols, après qu'ils ont été chauffés à 100° : ce qui n'a pas eu lieu.

Du reste, l'hypothèse qui expliquerait la fixation de l'azote par l'azote ammoniacal de l'atmosphère est écartée par les analyses faites en vases clos. Elle ne saurait subsister davantage, même au contact de l'air, en présence des dosages comparatifs faits au moyen de l'acide sulfurique étendu, lesquels établissent que cette cause de fixation serait complètement insuffisante pour rendre compte du phénomène (p. 48). Elle est d'ailleurs, je le répète, complètement éliminée dans les expériences faites en vases clos, à l'abri des actions de l'atmosphère illimitée.

En résumé, les terrains argileux étudiés, sables et kaolins, possèdent la propriété de fixer lentement l'azote atmosphérique libre. Cette aptitude est indépendante de la nitrification, aussi bien que de la condensation de l'ammoniaque atmosphérique; elle est attribuable à l'action de certains organismes vivants. Elle n'est pas manifeste en hiver; mais elle s'exerce surtout pendant la saison d'activité de la végétation. Une température de 100° l'anéantit. Elle s'exerce aussi bien en vase clos, qu'au contact de l'atmosphère; aussi bien à l'air complètement libre, au sommet d'une tour, que sous un abri, au voisinage du sol couvert de végétation; ou bien encore dans une chambre close, à l'intérieur d'un bâtiment. Elle a lieu dans l'obscurité, comme à la lumière, quoique plus activement dans le second cas.

Les chiffres suivants, tirés de mes expériences, précisent cette fixation opérée sur 1^{kg} des divers sols, pendant une saison (avril à octobre 1885) :

Substance.	Azote initial.	Azote final — Flacon clos (lumière).	Chambre close.	Prairie.	Tour.
	gr	gr	gr	gr	gr
Sable jaune (I)........	0,0910	0,1289	0,1179	0,0983	»
Sable (II).............	0,1119	0,1503	0,1639	0,1295	0,1396
Argile kaolin (III)......	0,0210	0,0495	0,0407	0,0353	0,0557
Kaolin (IV)............	0,1065	0,1236	»	0,1144	0,1497

On voit que la fixation de l'azote est du même ordre de grandeur dans les quatre cas ; sans que l'exposition à l'air ait donné lieu à quelque accroissement particulier, attribuable aux composés azotés, ammoniaque ou acide azotique, apportés par l'atmosphère. L'apport possible de ces derniers demeurerait en tous cas, d'après les expériences citées, fort au-dessous des quantités d'azote réellement fixées. Enfin, il ne saurait en être question dans les expériences faites en vases clos, les plus décisives de toutes.

Attachons-nous au poids absolu de l'azote absorbé par 1^{kg} de matière. Il s'est élevé, au contact de l'air :

Avec le sable (I) :

	mgr
Dans la chambre, pendant la première saison (1884), à....................	22
Pendant la seconde saison (1885) et dans la chambre, à..................	24
En vase clos (même saison), à.........	38

Avec le sable (II), les gains pendant la saison de 1885 ont été :

	mgr
Dans la chambre......................	52
En vase clos..........................	38
Dans la prairie........................	18
Sur la tour...........................	28

Mais ces deux dernières valeurs sont trop faibles, les lavages dus à la pluie ayant dû amener des déperditions.

Avec le sable (III), les gains, pendant la saison de 1885, ont été :

	mgr
Dans la chambre........................	20
En vase clos...........................	28
Dans la prairie........................	14
Sur la tour............................	35

Ce kaolin était très pauvre en azote au début.

Si l'on rapproche de ces chiffres la surface des pots employés dans la prairie et sur la tour (113 centimètres carrés), ils conduiraient, pour une surface de 1 hectare de terre nue, sans végétation, à des fixations d'azote telles que :

20^{kg} pour le sable (I);
20^{kg} et 25^{kg} pour le sable (II);
32^{kg} pour le kaolin (III),

nombres que je donne seulement pour fixer les idées. Ils sont, en effet, beaucoup trop faibles, parce qu'ils se rapportent à des épaisseurs de sol minimes, telles que 8 à 10 centimètres ; tandis que l'absorption de l'azote s'est faite tout aussi bien et proportionnellement sous une épaisseur quintuple (45 centimètres), dans les pots de la chambre intérieure, d'après mes expériences. En quintuplant les chiffres ci-dessus, on aurait donc une idée plus exacte de la grandeur du phénomène. J'y reviendrai d'ailleurs dans un autre Mémoire, consacré aux expériences sur la terre végétale proprement dite.

On comprendra mieux l'ordre de grandeur du phénomène, si l'on observe, d'une part, que les apports d'azote, dus à l'azote, tant nitrique qu'ammoniacal, des eaux de pluie, à Rothamsted, sont évalués, par MM. Lawes et Gilbert, à 8^{kg} par hectare [1]. A Montsouris, dans Paris, on a trouvé pour ces mêmes apports : 17^{kg} en 1883.

---

(1) GRANDEAU, *Cours d'Agriculture*, t. I, p. 452; 1879.

Or, la quantité d'azote soustraite au sol annuellement, lorsqu'on enlève la récolte d'une prairie, serait voisine de 50^{kg} à 60^{kg} par hectare, d'après les évaluations reçues. La déperdition annuelle en azote serait, dès lors, voisine de 40^{kg} à 50^{kg}, aux dépens de la terre végétale d'un hectare. A la vérité, celle-ci y suffit pendant un certain temps, parce qu'elle renferme dans ses couches superficielles de 1^{gr} à $2^{gr},5$ d'azote par kilogramme, c'est-à-dire 50 à 100 fois autant peut-être qu'elle est susceptible d'en perdre par saison par l'enlèvement des récoltes, ou bien qu'il s'en est fixé en sens inverse pendant une saison, sur les terrains argileux que j'ai étudiés. Mais il est incontestable que la terre végétale d'une prairie ou d'une forêt s'appauvrirait peu à peu, par le fait de la végétation, joint à l'enlèvement des récoltes, s'il n'existait pas de causes compensatrices, plus énergiques que les apports météoriques, et susceptibles de régénérer à mesure les composés azotés du sol.

En fait, et malgré ces déperditions incessantes, toutes les fois qu'on n'épuise pas la terre par une culture intensive, la vie végétale se reproduit dans les prairies et dans les forêts, en vertu d'une rotation indéfinie. Or, les expériences actuelles mettent en évidence l'un des mécanismes de cette régénération, indispensable pour rendre compte de la fertilité continue des sols naturels. Elles expliquent en même temps comment des sables argileux, presque stériles au moment où ils sont amenés au contact de l'atmosphère, peuvent cependant servir de support et d'aliment à des végétations successives, de plus en plus florissantes, parce qu'elles utilisent à mesure l'azote fixé annuellement par ces sables, ainsi que celui des débris des végétations d'années antérieures, débris accumulés et associés aux sables argileux du début, de façon à constituer à la longue la terre végétale.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR LE CARBONE ORGANIQUE CONTENU DANS LES SOLS QUI FIXENT L'AZOTE LIBRE;

PAR M. BERTHELOT.

Les recherches que j'ai faites sur la fixation directe de l'azote libre par divers terrains argileux, fixation qui s'opère par l'intermédiaire de certains organismes, m'ont conduit à chercher quelque autre mesure, propre à indiquer la proportion même de ces organismes. Il ne paraît pas possible d'isoler sous un poids sensible ces organismes; mais on peut se faire une idée de leur abondance, en dosant le carbone constitutif de leurs tissus. Je crois utile d'entrer dans quelques détails sur ces analyses, qui soulèvent des problèmes nouveaux et très délicats.

Le dosage du carbone dans les sols s'opère en principe par les méthodes ordinaires, je veux dire par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, puis de l'oxygène. Seulement il convient d'opérer sur 30^{gr} des sables ou argiles de nos expériences, sables extrêmement pauvres en matière organique; ce poids étant calculé de façon à permettre de récolter environ 100^{mgr} d'acide carbonique. Si l'on opérait sur la terre arable, beaucoup plus riche en carbone, un poids dix ou quinze fois moindre suffirait.

Quant à l'hydrogène organique, son dosage ne paraît guère possible, à cause de la dose d'eau considérable que retiennent les terres séchées à 100°; température qu'il ne serait pas prudent d'ailleurs de dépasser, pour ne pas altérer la matière organique. Cependant j'ai pris soin, dans tous les cas, de doser l'eau fournie par la combustion.

Le dosage même du carbone offre une difficulté spé-

ciale, tenant à la présence des carbonates, à celle des carbonates de chaux et de magnésie en particulier, dans les terres arables et dans les sables argileux; or ces carbonates sont susceptibles de se décomposer, en tout ou en partie, pendant la combustion. Il est donc indispensable de les détruire au préalable au moyen d'un acide étendu; nouvelle opération qui n'est pas, elle aussi, sans introduire quelque complication. Pour y parvenir, on doit employer un excès d'un acide étendu, acide nécessairement minéral, volatil et non oxydant : ce qui nous limite à l'acide chlorhydrique.

On dose l'acide carbonique ainsi dégagé, en faisant bouillir la masse un instant à 100°, dans un matras traversé par un courant d'air (privé d'acide carbonique); on fait passer les gaz qui sortent du matras à travers un appareil dessiccateur à acide sulfurique, lequel enlève la vapeur d'eau; appareil suivi d'un tube de Liebig à boules et d'un tube à potasse solide, destinés à absorber définitivement l'acide carbonique. L'acide carbonique des carbonates peut être ainsi dosé avec exactitude.

Cela fait, on lave la terre, qui reste dans le matras, par décantation, jusqu'à absence de chlorures et d'acide chlorhydrique. On la dessèche au bain-marie et on l'introduit enfin dans le tube à combustion. Le carbone organique y est alors dosé avec certitude.

Mais le nombre obtenu par là est un minimum. En effet, en suivant cette marche, on n'obtient qu'une portion du carbone organique, à savoir le carbone des composés insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu. Une autre portion de carbone, celui des composés solubles ou devenus tels sous l'influence des acides étendus, disparaît dans les premières eaux de lavage.

Pour obtenir cette portion simultanément, j'ai employé l'artifice suivant : la dose des carbonates étant connue par les dosages précédents, dose très faible d'ailleurs; on

calcule la quantité d'acide chlorhydrique étendu, nécessaire pour les décomposer, et on la verse sur le sable argileux, avec un très petit excès d'acide. On dessèche le tout au bain-marie : ce qui détruit les carbonates, sans éliminer les composés solubles; puis on dose le carbone dans le résidu, par combustion. Seulement, pour ce dosage, il faut avoir soin d'ajouter une longue colonne de cuivre métallique dans le tube à combustion, en avant du tube à ponce sulfurique, afin d'arrêter l'acide chlorhydrique ou le chlore, qui pourraient être fournis par la décomposition des chlorures.

On obtient ainsi le carbone organique total. On a, d'autre part, par la première analyse, le carbone des composés insolubles : la différence donne le carbone des composés solubles, ou susceptibles de le devenir par l'action des acides étendus.

Enfin le dosage de l'azote organique, effectué sur les mêmes terres, fournit un dernier terme de comparaison.

Voici les résultats des analyses de ce genre, accomplies sur certains échantillons des sols argileux employés dans mes expériences sur l'absorption de l'azote. Les nombres sont rapportés à 1^{kg} de matière séchée à 100°.

	Carbone organique				
		des composés			Acide carbonique
	total.	insolubles.	solubles.	Azote organique.	des carbonates.
Sable argileux (I)....	gr 0,819	0,638	0,181	0,093	0,020
» autre échantillon qui avait subi des traitements préalables différents.....	1,908	0,704	1,204	0,094	0,081
Sable argileux (II)...	1,784	1,244	0,540	0,141	0,378
» autre échantillon, traité différemment.........	1,908	0,852	0,328	0,139	0,328

	Carbone organique total.	Carbone organique des composés insolubles.	Carbone organique des composés solubles.	Azote organique.	Acide carbonique des carbonates.
Kaolin, III..........	gr 0,916	0,233	0,683	0,025	0,133
» autre échantillon, traité différemment..........	1,171	0,214	0,957	0,024	0,219
Kaolin, IV.........	0,563	0,361	0,202	0,067	0,068
» autre échantillon, traité différemment..........	1,209	0,630	0,579	0,065	0,101

Il résulte de ces analyses que : 1^{kg} des divers sols qui fixent l'azote libre contenait, vers la fin des expériences, de 1^{gr} à 3^{gr} environ de matière organique (en ajoutant approximativement au poids du carbone celui de l'hydrogène et de l'oxygène complémentaires). Une partie de cette matière constituait les tissus des êtres qui ont opéré la fixation de l'azote.

La proportion relative du poids du carbone sous la forme soluble, au poids du carbone sous la forme insoluble, a varié suivant des circonstances inconnues et peut-être dépendant en partie des procédés analytiques.

Pour comparer le poids du carbone organique à celui de l'azote correspondant, il convient de se rappeler que la proportion en poids de l'azote des principes albuminoïdes à celle de leur carbone est à peu près comme $1:3\frac{1}{2}$. En admettant que l'azote organique des sols argileux s'y trouvât sous la forme de principes albuminoïdes, ces derniers renfermeraient, dès lors, dans les sables argileux et dans le kaolin (II), une proportion de carbone comprise entre les 2 et les 4 dixièmes du carbone total ; dans le kaolin (I), le plus pauvre en azote, ils en contiendraient 1 dixième seulement. Cette dernière proportion est de l'ordre de celles

que l'on observe dans les tissus végétaux des plantes annuelles, pendant la période moyenne de leur développement. Mais les autres rapports sont plus considérables et intermédiaires entre la composition moyenne des tissus animaux et celle des tissus végétaux. On peut observer encore qu'ils sont comparables à la richesse en azote des jeunes plantes à leur début.

Ajoutons enfin que le carbone des albuminoïdes, comparé au carbone des composés insolubles, en formerait une fraction voisine de la moitié ou du tiers, dans la plupart des cas; tandis que sa proportion, comparée à celle du carbone des composés solubles, varie bien davantage. Ceci semblerait indiquer que les composés azotés de nos sols font surtout partie des principes susceptibles d'être rendus insolubles par la chaleur ou les acides, c'est-à-dire des albuminoïdes; tandis que les composés carbonés solubles sont formés principalement par des hydrates de carbone, solubles par eux-mêmes, ou avec le concours de l'acide chlorhydrique. J'indique avec réserve ces rapprochements; mais ils offrent un certain intérêt, comme fournissant une première caractéristique de ces organismes singuliers, qui possèdent la propriété de fixer l'azote atmosphérique.

TROISIÈME MÉMOIRE.

FIXATION DIRECTE DE L'AZOTE GAZEUX DE L'ATMOSPHÈRE PAR LES TERRES VÉGÉTALES;

PAR M. BERTHELOT.

De longues séries d'expériences, poursuivies pendant trois ans, m'ont permis d'établir que les sols et sables argileux absorbent directement l'azote gazeux de l'atmosphère : l'azote entre ainsi dans la constitution de cer-

tains organismes microscopiques, par l'intermédiaire desquels sa fixation semble s'effectuer. L'absorption de l'azote a lieu dans les terres placées au voisinage d'un sol gazonné, aussi bien que dans une chambre isolée de la végétation; à l'air libre, aussi bien que dans des flacons fermés à l'émeri.

La série des expériences réalisées dans cette dernière condition, c'est-à-dire dans une atmosphère confinée, est particulièrement décisive; car elle exclut jusqu'à la possibilité même de l'intervention lente des composés azotés, existant en très petite quantité au sein de l'atmosphère illimitée. Des dosages comparatifs de l'ammoniaque atmosphérique ont établi d'ailleurs que celle-ci est à dose trop faible pour jouer, même à l'air libre, un rôle essentiel dans la fixation de l'azote. Mais, je le répète, les expériences faites en vase clos excluent absolument une telle intervention.

Ces résultats s'appliquent au phénomène pris dès ses origines, c'est-à-dire observé sur des sables presque exempts d'azote et de matière organique. J'ai pensé qu'il convenait de rechercher dans quelle mesure ils sont applicables aux terres végétales elles-mêmes, et spécialement aux terres formées par l'action lente de la végétation sur les sols et sables argileux, employés dans les expériences précédentes; une fois que ces sables ont été extraits des profondeurs et amenés à la surface. L'étude en est d'autant plus intéressante que la fixation de l'azote en vases clos, par un tel sol, ne saurait être indéfinie; étant corrélative de l'accroissement des êtres vivants qui accumulent l'azote dans leurs tissus. En effet, les principes immédiats constitutifs de ces êtres renferment une dose de carbone limitée et qui ne saurait s'accroître dans un flacon fermé à l'émeri. Les mêmes sols, transformés en terres végétales proprement dites, c'est-à-dire enrichis par les débris d'un grand nombre de générations de plantes développées à l'air libre, con-

servent-ils ensuite, indépendamment de toute végétation, la faculté d'absorber l'azote gazeux? Telle est la question que je me suis proposé d'examiner, avant d'aborder l'étude des mêmes terres, pourvues de plantes vivantes.

J'ai opéré dans les conditions suivantes. Chacune des expériences a été faite sur une masse de terre pesant environ 50^{kg}. Cette terre avait été séchée préalablement à l'air, en l'étendant dans une chambre sur une grande surface et sous une faible épaisseur, puis on l'avait ameublie, débarrassée des cailloux et des débris apparents des végétations antérieures; enfin on l'avait mélangée avec soin et rendue homogène autant que possible.

On l'a introduite alors dans une série de grands pots, les uns en grès verni, d'autres en porcelaine, tous à large surface (1500^{cq} environ). Ces pots avaient été fabriqués exprès et sur un modèle dessiné par moi; ils étaient percés à la partie inférieure d'un certain nombre de trous, destinés au drainage des eaux pluviales, ou des eaux de lavage.

Chaque pot est d'une hauteur de 56 centimètres et d'un diamètre intérieur moyen de 42 centimètres. Il est rempli presque entièrement de terre et on le pèse sur une bascule, avant et après ce remplissage, à un hectogramme près: ce qui donne le poids de la terre. Quelques pierres siliceuses, disposées au fond, facilitent l'écoulement des eaux de drainage, amenées par la pluie ou par les arrosages.

Le pot est placé sur un plat de même diamètre, destiné à récolter les eaux. De là, les eaux qui ont traversé la terre s'écoulent, par un tube qui les conduit dans un grand flacon disposé au-dessous. On les enlève à mesure, pour les analyser aussitôt.

On peut opérer avec un tel pot rempli de terre, sans y développer aucune végétation. Si quelques brins d'herbe viennent à y pousser par accident, on les arrache à mesure.

On peut, au contraire, semer ou repiquer à volonté des plantes dans un semblable pot, et diriger l'expérience en

conséquence, comme je le montrerai dans le Mémoire suivant (p. 93).

Tantôt ce pot est laissé à l'air libre; tantôt il est recouvert, à 1^m de hauteur, par un grand châssis horizontal vitré, lequel le préserve à peu près entièrement de la pluie, sans faire d'ailleurs obstacle ni à la lumière, ni à la circulation de l'air.

De temps à autre, et tout au moins à la fin de l'expérience, on a prélevé une tranche verticale de terre, formant un secteur à partir du centre, et comprenant toute l'épaisseur de la terre, de la surface au fond du pot. Cet échantillon pesait 2^{kg} à 3^{kg}; il était destiné à doser l'azote, les alcalis, les nitrates, etc. Après l'avoir enlevé, on nivelait de nouveau la terre dans le pot.

Les études ont été suivies pendant une saison entière : du mois de mai au mois de novembre 1886.

On a récolté simultanément et d'une façon directe, à l'aide d'un udomètre placé à côté des pots et de surface connue, les eaux pluviales; lesquelles ont été analysées de suite, c'est-à-dire au fur et à mesure de chaque chute d'eau (p. 86). Ces analyses comprenaient l'ammoniaque, l'acide azotique et parfois l'azote organique.

Enfin l'ammoniaque gazeuse atmosphérique a été recueillie à l'air libre, comparativement, c'est-à-dire au voisinage, dans la même prairie, et à la même distance du sol : on opérait au moyen de petites capsules à fond plat, renfermant de l'acide sulfurique étendu (*voir* p. 44). On prenait soin de recouvrir ces capsules, régulièrement et avec beaucoup de vigilance, chaque fois qu'il tombait de la pluie dans la station de Chimie végétale de Meudon, endroit situé à une altitude de 160^m. L'air y est très pur et sans cesse balayé par le vent. Les quantités d'ammoniaque gazeuse, ainsi récoltées, sont plus faibles que dans Paris, ou dans son voisinage immédiat (*voir* p. 43). Les résultats observés sont d'ailleurs un maximum : la terre émettant

en fait l'ammoniaque sur certains points, comme nous l'avons constaté avec M. André (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 375); tandis qu'elle en absorbe sur d'autres, à dose plus forte à la vérité. Cette absorption même, telle qu'elle peut être opérée par la terre, est assurément moins active que par l'acide sulfurique (*voir* ce volume, p. 47).

Voici la liste de toutes mes expériences; les six premières ont été faites sur un même échantillon de terre.

Pot n° 1. — Terre n'ayant subi aucun lavage ou traitement préliminaire, exposée à l'air libre et à la pluie, ne portant aucune végétation.

Pot n° 5. — Terre lavée jusqu'à épuisement des nitrates initials. — Sans végétation. — A l'air libre et à la pluie.

Pot n° 3. — Terre lavée jusqu'à épuisement des nitrates initials. — Sans végétation. — Conservée sous un hangar ouvert, mais à l'abri de la pluie.

Pot n° 6. — Terre n'ayant subi aucun traitement, exposée à l'air libre et à la pluie; on y a fait développer des pieds d'Amarante. Nous l'examinerons plus loin (p. 93 et 99) au point de vue de la fixation de l'azote, nous réservant d'y revenir à d'autres points de vue.

Pot n° 2. — Terre lavée jusqu'à épuisement des nitrates initials; exposée à l'air libre et à la pluie. On y a fait développer des pieds d'Amarante. Elle sera examinée plus loin (p. 100 et 103).

Pot n° 4. — Mêmes conditions que le n° 2 (p. 103 et 106).

Deux autres expériences ont été faites avec des terres prises en d'autres points du terrain et plus riches en azote. Ces terres ont été tamisées finement et conservées dans un grenier, dans des pots simplement recouverts d'une planche.

Voici le résumé des résultats obtenus en l'absence de toute végétation : les résultats obtenus avec son concours faisant l'objet du Mémoire suivant.

On a rapporté tous les résultats, par le calcul et pour les rendre comparables, à un poids identique de 50^{kg} de terre, supposée séchée à 100°, d'après le dosage de l'eau fait sur un échantillon. Les poids réels ont varié de 52^{kg},2 à 49^{kg},5.

1° Terre conservée dans un grenier, du 25 octobre 1885 au 20 novembre 1886 (13 mois).

On a dosé l'azote en opérant sur 10^{gr} de terre environ, au moyen de la chaux sodée; ce qui fournit dans chaque analyse : 0^{gr},065 à 0^{gr},075 d'azote, proportion facile à doser avec exactitude. On a obtenu ainsi :

Azote organique initial, dans 50^{kg} (supposés secs)	65,5 (gr)	65^{gr},85
Azote nitrique	0,35	
Azote final	74,5	74^{gr},88
Azote nitrique	0,38	

Le gain est de 9^{gr}, pour les 50^{kg} de terre mis en expérience.

La proportion d'eau (perte à 100°) était, au début, de 8,68 centièmes de la terre sèche; à la fin, de 1,53 centièmes; c'est-à-dire que la terre s'était desséchée progressivement, comme il était facile de le prévoir d'ailleurs, dans les conditions de sa conservation.

Les nitrates ont été dosés par lavage et épuisement, en opérant sur 1^{kg} de terre chaque fois. On a trouvé :

Azote nitrique, dans 50^{kg},	au début	0^{gr},35
»	à la fin	0^{gr},38

La nitrification a donc été presque insensible dans cette terre; sans doute en raison de sa dessiccation progressive. Ce résultat montre que la formation du nitre ne joue pas de rôle dans la fixation de l'azote par cette terre.

2° Autre échantillon de terre plus riche en azote, conservée dans un grenier pendant le même temps et dans les mêmes conditions (13 mois). On a trouvé :

Azote initial, pour 50^{kg} (sec)..	118^{gr},9	119^{gr},2
Azote nitrique...............	0,32	
Azote final..................	127,6	128^{gr},57
Azote nitrique...............	0,97	

Le gain est de 9^{gr},4 pour les 50^{kg}.

La proportion d'eau était, au début, de 8,25 centièmes de la terre sèche; à la fin, de 3,10 centièmes : ce qui donne lieu à la même observation que ci-dessus.

Les nitrates ont été dosés comme plus haut. On a trouvé :

Azote nitrique, dans 50^{kg}, au début.......		0^{gr},32
»	à la fin........	0^{gr},97

Il y a donc eu nitrification : soit 4^{gr},7 de salpêtre formé dans 50^{kg} de cette terre; dose double de celle qui préexistait. Mais la formation du nitre, de quelque façon qu'on l'envisage, a joué peu de rôle dans le phénomène de la fixation de l'azote, celle-ci ayant été quatorze fois aussi considérable.

L'azote ammoniacal, susceptible d'être apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, a été dosé comparativement par l'acide sulfurique étendu (*voir* p. 44). En le rapportant à la même surface, exposée à l'air libre pendant le même temps, je trouve que cette dose d'azote s'élevait à 0^{gr},096; tandis que les terres avaient fixé 9^{gr} et 9^{gr},4 d'azote. L'apport de l'ammoniaque atmosphérique à cette surface de terre est insignifiant par rapport au chiffre total de l'azote fixé, dont il ne forme guère que la centième partie : ce chiffre même est exagéré, car il suppose l'action de la terre sur l'ammoniaque atmosphérique égale à celle de l'acide sulfurique; tandis qu'elle est assurément moins intense (*voir* p. 47).

3° Pot n° 3.— Terre lavée à l'avance, de façon à l'épuiser de nitrates, puis placée sous un hangar ouvert; du 24 mai au 20 novembre 1886 (7 mois). Surface : 1530 centimètres carrés. La proportion initiale de l'eau était 13,28

centièmes de la terre sèche, la proportion finale 5,14 pour 100. On a trouvé :

Azote initial, pour 50^{kg} (sec)	$54^{gr},6$
Azote final	$63^{gr},3$

Le gain est de $8^{gr},7$ pour les 50^{kg}; sans compter l'azote des nitrates régénérés, qui s'élevait à quelques décigrammes.

Ce chiffre répond à une fixation relative plus marquée que celle observée sur les terres précédentes, conservées au grenier; car il s'applique à un temps presque moitié moindre : 7 mois au lieu de 13.

L'azote ammoniacal gazeux susceptible d'être fourni par l'atmosphère à la même surface, à l'acide sulfurique étendu, au voisinage du même lieu, pendant le même temps, s'est élevé à une dose de $0^{gr},048$ [1] : dose maximum par rapport à celle que la terre a pu absorber, et cependant insignifiante par rapport au total; car elle n'en dépasse guère la deux-centième partie.

4° Pot n° 1. — Terre non lavée à l'avance, sans végétation exposée à l'air libre et, par conséquent, à la pluie. Surface 1520 centimètres carrés. (Sept mois.)

La proportion initiale de l'eau ayant été déterminée, on en ajoute une dose convenable pour l'amener exactement à 10,0 centièmes de la terre sèche. La proportion finale était de 16,7 centièmes. Elle n'a pas varié d'une manière uniforme, comme dans les expériences précédentes; mais elle a éprouvé des oscillations considérables, en raison des chutes de pluie et des évaporations et diminutions spontanées consécutives.

En ce qui touche l'azote, voici les résultats des analyses :

On a obtenu pour 50^{kg} de terre supposée sèche :

---

(1) Ce chiffre a été trouvé du même ordre de grandeur que la valeur obtenue en 1885 sur un point de la prairie distant de plus de cent mètres de celui de l'expérience présente, et dans un lieu autrement disposé : soit $0^{gr},0048$ pour une surface de 113 centimètres carrés, ce qui fait $0^{gr},063$ pour 1500 centimètres carrés; le tout en six mois. (*Voir* p. 45 et 46.)

(I) *Apports pendant l'expérience.* — Du 24 mai au 20 novembre 1886.

Pour 50^{kg} de terre (supposée sèche).

Azote initial de la terre			50^{gr},37
Azote nitrique			0,38
Azote apporté par la pluie (d'après dosages udométriques)	ammoniacal		0,0475
	nitrique		0,013
	organique, env.		0,013
	Total		50^{gr},81

Apports de la pluie. — Voici le Tableau des analyses de l'eau de pluie répondant au dosage total ci-desssus, exécuté aussitôt après chaque pluie, ou le jour suivant.

L'azote nitrique a été dosé en réunissant les échantillons par 3 ou 4, après l'ébullition avec la chaux éteinte destinée au dosage de l'ammoniaque; opération qui détruit d'ailleurs les organismes vivants susceptibles d'altérer les nitrates.

Surface de l'udomètre : 706^{cq}.

	Quantité recueillie.	Azote ammoniacal.	Azote nitrique.
	cc	gr	
24 mai	625	0,00371	»
27 »	1140	0,00070	»
4 juin	1275	0,00010	»
7 »	4500	0,00297	»
10 »	1750	0,00199	»
15 »	675	0,00011	»
21 »	750	0,00136	»
27 »	290	0,00232	»
10 juillet	675	0,00144	»
15 »	650	0,00105	»
18 août	3600	0,00025	»
24 »	4500	0,00171	»
7 septembre	1175	0,00190	»
24 »	2260	0,00257	»
Total	23865^{cc}	0^{gr},02218	0^{gr},0060

L'azote organique peut être évalué à un chiffre voisin de l'azote nitrique, d'après des essais que je ne rapporterai pas ici. Cette évaluation est d'ailleurs conforme à celles de M. Frankland.

Ces nombres, rapportés à une surface de 1520 centimètres carrés, donnent :

Quantité d'eau de pluie..............	$51^{lit},7$
Azote ammoniacal....................	$0^{gr},04846$
Azote nitrique........................	$0^{gr},013$
Azote organique, environ...........	$0^{gr},013$

Tels sont les apports en azote, dans le pot n° 1. Le poids réel de la terre de ce pot étant 51^{kg}, on l'a ramené par le calcul à 50^{kg}.

(II) *Produits à la fin de l'expérience* (*rapportés à* 50^{kg}). — 20 novembre 1886.

Azote final de la terre,.............	$62^{gr},48$
Azote nitrique, dosé dans l'eau de drainage, provenant de la pluie, mais récoltée après avoir traversé le pot	$0^{gr},661$
Azote ammoniacal dans cette même eau, non dosé....................	x
Total.....	$63^{gr},14 + x$

Le total de l'azote final surpassait donc $63^{gr},14$.

Déperdition par les eaux de drainage. — Avant d'aller plus loin, donnons le Tableau des dosages de l'azote nitrique dans les eaux de drainage de ce pot, dosages exécutés à mesure, et aussitôt après la récolte de l'eau dans le flacon placé au-dessous du pot :

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
3 juin..............	400	traces
7 »	4300	0,38092
8 »	3775	0,14097
10 »	444	0,00204
15 »	485	0,00086
21 »	665	0,00014
27 »	85	0,00000
Total.....	10154^{cc}	$0^{gr},52493$

On remarquera que les nitrates préexistants ont été entraînés dès les premiers lavages, pendant la période comprise jusqu'au 8 juin.

Le poids total de l'azote des nitrates obtenus dans ces dosages a été supérieur à celui de l'azote des nitrates primitifs. En effet, celui-ci s'élevait, vers le 24 mai, à $0^{gr},382$; d'après un dosage comparatif fait sur la même terre. Il s'était donc formé dans le pot des nitrates, renfermant la différence, soit $0^{gr},143$ d'azote : ce qui répond à $1^{gr},02$ de salpêtre pendant le mois de juin. Cette formation a eu lieu surtout aux dépens de l'azote organique des terres; car, d'après les dosages faits simultanément sur l'eau de l'udomètre, la pluie a apporté seulement $0^{gr},007$ d'azote nitrique, ammoniacal ou organique, pendant le même temps.

Il résulte encore de ces nombres, et c'est là une conséquence d'une grande importance, que les eaux de drainage ont entraîné soixante-dix fois autant d'azote que la pluie en a apporté pendant le même temps; je reviendrai plus tard sur ce point.

Pour la suite de l'expérience, les dosages ont été faits de même, après chaque pluie; mais, pour abréger, je me bornerai à donner les chiffres réunis par périodes.

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
Du 28 mai au 1er juillet.........	10154	0,52493
Du 15 juillet au 7 septembre....	2400	0,07327
Du 7 septembre au 24 septembre.	1175	0,01676
Du 24 septembre au 9 octobre..	1100	0,05911
Total.....	14829^{cc}	$0^{gr},67407$

D'après ces nombres, la quantité totale de l'eau de pluie qui a traversé le pot et qui a été recueillie est seulement de $14^{lit},8$; tandis que le pot a reçu $51^{lit},7$. La différence résulte surtout de l'évaporation; car la terre ne retenait pas à la fin une dose d'eau bien différente de celle qu'elle contenait d'abord, l'excès étant exactement de

$3^{kg},35$. Dans l'intervalle des pluies, la terre revenait rapidement à son état de porosité initiale, état tel que les gaz y pénétraient assez librement.

L'azote nitrique, entraîné par les eaux de drainage, a été presque double de l'azote nitrique initial. Son chiffre total, soit $0^{gr},674$ (pour 51^{kg} de terre), surpasse de beaucoup l'azote nitrique, ammoniacal et organique, apporté par la pluie, soit $0^{gr},03$. La pluie, combinée avec le drainage, n'a donc pas eu pour effet définitif d'enrichir cette terre en azote; mais elle lui en a fait perdre, au contraire, une dose considérable : soit $0^{gr},661$ pour 50^{kg}.

Revenons maintenant à l'objet fondamental de notre étude. D'après les nombres précédents, les produits en azote surpassent notablement les apports. Il en résulte en effet que les 50^{kg} de terre mis en expérience ont fixé (en tenant compte de l'azote des nitrates entraînés par drainage) un chiffre supérieur à

$$63^{gr},14 - 50^{gr},76 = 12^{gr},38 \text{ d'azote}$$

en sept mois, dans les conditions définies ci-dessus.

L'azote ammoniacal, apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, d'après les expériences faites avec l'acide sulfurique étendu, au même point de la prairie (p. 47), se serait élevé au maximum à $0^{gr},048$: valeur insignifiante par rapport au poids de l'azote fixé, car elle n'en représente pas la deux-cent-cinquantième partie.

On remarquera que ces dosages rapportés à 1^{kg} de terre représentent $0^{gr},254$ d'azote fixé; dose beaucoup plus considérable que celle qui a été observée dans l'un des Mémoires précédents (p. 71 et 72) sur les sols argileux, si pauvres en matière organique. Les microbes fixateurs d'azote sont donc bien plus abondants dans la terre végétale que dans les sables argileux : abondance corrélative avec la richesse beaucoup plus grande de cette terre en carbone organique.

Observons encore que la nitrification a formé $2^{gr},2$

environ de salpêtre dans cette terre, pendant l'expérience, d'après le dosage final. Elle en contenait déjà 2gr,7 au début. Dans tous les cas, son action ne paraît pas liée directement avec la fixation de l'azote, dont elle ne comprend qu'une dose insignifiante.

5° — Dans une cinquième expérience, j'ai opéré sur la même terre, débarrassée par un lavage préalable et suffisamment prolongé, des nitrates et des autres matières dont la solubilité est comparable.

Pot n° 5. — Terre épuisée de salpêtre par lavage initial, sans végétation, exposée à la pluie, à l'air libre. Surface 1520 centimètres carrés (sept mois).

Eau initiale, en centièmes..	10,0	Eau finale...	16,7

comme plus haut, et avec les mêmes remarques (p. 85).

Apports pendant l'expérience (pour 50kg *terre sèche).* —

Du 24 mai au 20 novembre 1886.

		gr
Azote initial de la terre		54,60
Azote apporté par la pluie (udomètre, p. 86)	ammoniacal	0,048
	nitrique	0,013
	organique	0,013
	Total	54gr,67

Produits à la fin de l'expérience.

	gr
Azote final de la terre, pour 50kg, sec	78,6 (1)
Azote nitrique entraîné dans l'eau qui a traversé la terre.	0,198
Azote ammoniacal, non dosé	x
Le total de l'azote final surpasse	78kg,8

Apports de la pluie. — Le dosage des apports par la pluie résulte des analyses données plus haut (p. 86).

Déperditions par drainage. — Quant aux nitrates en-

(1) Une faute d'impression a changé ce chiffre en 87gr,6 dans ma première Note, publiée aux *Comptes rendus de l'Académie*.

traînés par les lavages dus à la pluie, voici le Tableau du dosage de l'azote nitrique dans les eaux de drainage.

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
27 mai	2000	0,00105
31 »	610	0,00080
3 juin	405	0,00062
7 »	5000	0,02601
8 »	4500	0,01186
10 »	665	0,00032
15 »	510	0
21 »	850	0,00130
27 »	75	0
Total.....	14615^{cc}	0^{gr},04196

Pour la suite, dans l'exposition des résultats, on ne donnera plus le détail précédent; mais on se bornera à grouper les résultats par périodes :

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
Du 28 mai au 1er juillet	14615	0,04196
Du 15 juillet au 7 septembre	2400	0,07923
Du 7 septembre au 24 septembre	1600	0,05421
Du 24 septembre au 9 octobre	750	0,02260
Total.....	19365^{cc}	0^{gr},19800

On remarquera que le drainage de ce pot a fourni un tiers plus d'eau environ que celui du précédent; sans doute à cause d'un état de porosité un peu différent de celui de la terre. Du reste, cet état varie dans chaque pot et pour chaque intervalle. Quoi qu'il en soit, le poids de l'azote nitrique entraîné répond à 1^{gr},4 environ de salpêtre, formé dans la terre du pot, pendant l'expérience.

L'azote entraîné par l'eau du drainage (0^{gr},198) est sextuple à peu près de l'azote combiné que la pluie a apporté (0^{gr},034). Mais ce n'est pas le lieu d'insister sur ce point.

En ce qui touche la fixation de l'azote sur la terre et en y comprenant l'azote nitrique des drainages, on trouve que les 50^{kg} de la terre mise en expérience ont fixé

$$78^{gr},8 - 54^{gr},67 = 24^{gr},13 \text{ d'azote,}$$

presque moitié autant qu'ils en contenaient d'abord.

L'azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, en ce point de la prairie, se serait élevé, d'après la quantité absorbée par l'acide sulfurique étendu, au maximum à $0^{gr},048$: valeur insignifiante et qui n'est guère que la sept-centième partie de la précédente.

D'après ces faits, la terre végétale fixe continuellement l'azote atmosphérique libre ; même en dehors de toute végétation proprement dite. Ce gain ne saurait être attribué aux apports atmosphériques des composés azotés, gazeux ou dissous dans l'eau de pluie. Dans les expériences où les eaux pluviales s'écoulaient au dehors, après avoir traversé la terre, la pluie a même enlevé au sol, sous la seule forme de nitrates, plus d'azote qu'elle n'en a apporté, sous les formes d'ammoniaque, d'acide nitrique et d'azote organique réunis. Malgré cette circonstance, la fixation de l'azote a été plus considérable dans une terre lavée par la pluie, que dans une terre abritée : sans doute en raison de l'activité plus grande imprimée aux organismes fixateurs d'azote, par la circulation de l'air et de l'eau. L'origine de l'azote fixé pendant le cours de la végétation paraît donc définitivement éclaircie.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

FIXATION DIRECTE DE L'AZOTE GAZEUX DE L'ATMOSPHÈRE PAR LES TERRES VÉGÉTALES, AVEC LE CONCOURS DE LA VÉGÉTATION;

Par M. BERTHELOT.

J'ai exposé, dans les Mémoires précédents, mes expériences, faites à la station de Chimie végétale de Meudon, sur la fixation directe de l'azote gazeux atmosphérique par certains sols argileux et par certaines terres végétales, envisagée indépendamment de l'action de la végétation des plantes proprement dites. J'ai décrit les conditions et les résultats de ces expériences, dont les dernières ont été exécutées dans de grands pots, contenant chacun 50^{kg} de terre environ ; c'est-à-dire une quantité susceptible de fournir à une plante un milieu assez étendu pour se prêter à une végétation accomplie jusqu'au bout, dans des conditions normales. Cependant ce milieu était, d'autre part, assez limité pour permettre l'analyse complète de tous les produits, et pour écarter l'intervention illimitée des substances susceptibles d'être apportées par les lavages et les infiltrations, lorsqu'on opère sur le sol des champs.

Je vais rapporter maintenant les expériences parallèles et simultanées, faites avec le concours de la végétation, à l'air libre, et dans les conditions mêmes du développement naturel des plantes.

I° Pot n° 6 : *Terre n'ayant subi aucun traitement, exposée à l'air libre et à la pluie, au milieu d'une prairie.*

On y a fait développer des pieds d'*Amarantus pyramidalis*. J'ai choisi cette plante, parce que j'en ai déjà étudié la végétation d'une manière méthodique, avec la collaboration de M. André (*voir* le présent Recueil, 6e sé-

rie, t. V, p. 441, 472, 500, 517, 532, 547, 561; 1885).

Surface du pot : 1661 centimètres carrés. Les plantes se sont développées régulièrement : on en donnera tout à l'heure les poids successifs, pour chaque pot soumis à l'analyse. L'expérience a duré du 24 mai au 9 octobre 1886.

Au point de vue que nous étudions, quatre éléments interviennent ici :

L'azote de la terre;

L'azote de la plante;

L'azote de la pluie;

L'azote de l'ammoniaque atmosphérique.

Établissons les résultats fournis par le dosage de chacun de ces quatre éléments; puis nous ferons la balance.

1° *Azote de la terre.*

La terre contenait (24 mai 1886) :

Eau au début 10,0 centièmes Eau finale (9 octobre) 15,4

Azote initial, sur 50kg de terre sèche.....	53gr,7
Azote nitrique..........................	0gr,389
	54gr,09

Elle renfermait à la fin :

Azote final............................	56gr,50
Azote nitrique.........................	0gr,037
	56gr,54

L'abaissement du taux des nitrates est dû : en partie à la végétation; en partie, aux fortes pluies de la saison, qui les ont entraînés dans les eaux de lavage (*voir* p. 98). On remarquera que la terre s'est enrichie en azote, malgré ces lavages et malgré les prélèvements faits par la végétation.

2° *Azote des plantes.*

On a repiqué dans le pot, le 24 mai, 20 pieds d'Amarante pyramidale, semés sous châssis :

1 pied pesait en moyenne, à l'état humide, 3gr,94; sec, 0gr,552.

L'azote contenu dans ces 20 pieds s'élevait, d'après dosages faits sur une moyenne d'un certain nombre de pieds pareils :

Azote initial des plantes.

	gr
Azote organique	0,287
Azote nitrique	0,062
Total.....	0gr,349 (1)

Le 24 juin, on a prélevé 11 pieds d'Amarante, pesant 69gr,85 à l'état humide; 12gr,489 à l'état sec : soit 1gr,135 par pied moyen sec.

L'azote contenu dans ces 11 pieds s'élevait :

	gr
Azote organique	0,2997
Azote nitrique	0,0035
Total.....	0gr,3032

Le 15 juillet, on a prélevé 7 pieds, pesant à l'état humide : 128gr,20 ; à l'état sec : 42gr,934 ; soit 6gr,133 par pied moyen sec.

L'azote contenu dans ces 7 pieds s'élevait :

	gr
Azote organique	1,0304
Azote nitrique	0,0015
Total.....	1gr,032

Le 7 septembre, on a pris l'un des 2 pieds restants; il pesait à l'état humide : 82gr,55 ; à l'état sec : 21gr,07.

Il contenait :

	gr
Azote organique	0,4635
Azote nitrique	0,0012
Total.....	0gr,465

Le 9 octobre, on a pris le dernier pied, qui pesait 123gr,00 à l'état humide, et à l'état sec : 33gr,43.

---

(1) Ce chiffre est un maximum : la chaux sodée réduisant une partie de l'azote nitrique, surtout dans une plante aussi riche en nitrates.

Il contenait :

	gr
Azote organique	0,4346
Azote nitrique	0,0003
Total.....	0gr,435

Les chiffres ci-dessus montrent que le développement de la plante a eu lieu régulièrement. La masse de terre étant suffisante, la plante a grandi jusqu'à près d'un mètre de hauteur. Elle a fleuri et fructifié, et son poids (sec) s'est élevé graduellement de 0gr,552 à 33gr,43. Quant aux nitrates, tant dans le sol que dans la plante, ils ont été éliminés à mesure, par l'effet des pluies incessantes et considérables, survenues pendant la saison de 1886; lesquelles ont dépouillé de ce sel la terre environnante (p. 98), et par contre-coup la plante. Il a été entraîné au dehors dans les eaux de drainage, d'après la disposition même de mes appareils.

Je signale cette élimination pour ne rien omettre; mais elle n'a pas d'importance quant au résultat final : car elle donne lieu à une perte, et non à un gain d'azote. On en tiendra compte d'ailleurs dans les calculs.

Il résulte des données précédentes :

Azote initial des Amarantes.......... 0gr,349

L'azote final qui demeurait fixé dans ces plantes, c'est-à-dire dans les pieds arrachés et analysés au cours de la végétation, s'est élevé :

	gr
Sur 11 pieds enlevés le 24 juin, à.	0,303
Sur 7 pieds enlevés le 15 juillet.	1,032
Sur 1 pied enlevé le 7 septembre	0,465
Sur 1 pied enlevé le 9 octobre..	0,435
Total.....	2gr,335

Si l'on retranche de ce total les 0gr,349 d'azote initial, on voit que les plantes ont gagné en tout :

1gr,886 d'azote.

3° *Azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, indépendamment des pluies.*

Cet azote a été déterminé sur le même point de la prairie, par une expérience comparative et simultanée, faite au moyen de l'acide sulfurique étendu, occupant une surface donnée; ce qui donne assurément un chiffre supérieur à l'absorption opérée par la terre (*voir* p. 47). Rapporté à la surface de la terre du pot, le nombre obtenu s'élèverait (au maximum) à $0^{gr},053$.

Il est difficile d'évaluer exactement l'influence de la surface des plantes qui ont poussé dans ce pot; observons qu'elles étaient loin d'en recouvrir toute l'étendue. Dans ces conditions, la surface de quelques pieds d'Amarantes ne saurait guère être qu'une fraction de celle des 1661 centimètres carrés de la terre du pot. De quelque façon qu'on l'évalue, elle n'a pu absorber qu'une dose d'azote ammoniacal comparable à celle que l'acide sulfurique étendu a absorbée (soit $0^{gr},053$); c'est-à-dire une dose insignifiante par rapport à l'azote total fixé sur le sol et la plante (soit $4^{gr},63$; près de cent fois autant). On voit par ces nombres et ces indications combien est minime l'influence de l'ammoniaque gazeuse, contenue dans l'atmosphère, sur les variations de l'azote dans le sol.

4° *Azote des eaux pluviales.*

Apports. — L'azote apporté par la pluie, pendant la durée de la végétation (du 24 mai au 20 novembre), d'après les dosages faits sur l'eau récoltée dans un udomètre, placé à côté et de surface connue (*voir* plus haut, p. 86), s'est élevé dans le pot n° 6 aux chiffres suivants :

Azote ammoniacal............	$0^{gr},0523$
Azote nitrique................	$0^{gr},012$
Azote organique, environ.....	$0^{gr},012$
	$0^{gr},0763$

Déperditions par drainage. — D'autre part, on a récolté, tous les jours de pluie, l'eau qui avait traversé la

terre et qui s'était échappée par le drainage, et l'on y a dosé chaque fois l'azote nitrique : ce qui a donné, en tout : $0^{gr},4027$.

Voici le détail de ces derniers dosages. Soit, pour la période du 28 mai au 1er juillet :

	Quantité d'eau de drainage recueillie à la suite des pluies.	Azote nitrique.
	cc	gr
3 juin	525	0
7 »	5000	0,33695
8 »	3750	0,06272
10 »	520	0,00192
15 »	525	0
21 »	530	0,00019
27 »	75	0
Total.......	10925^{cc}	$0^{gr},40178$

On se bornera maintenant à donner la somme des résultats analogues pour chaque période.

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
Du 28 mai au 1er juillet	10925	0,40178
Du 15 juillet au 7 septembre....	2350	0,00049
Du 7 au 24 septembre...........	960	0,00039
Du 24 septembre au 9 octobre...	335	Traces.
Total.......	14570^{cc}	$0^{gr},40266$

Le lavage initial, opéré par la pluie du 3 au 8 juin, a enlevé à peu près tous les nitrates préexistant à cette époque, lesquels renfermaient en azote : $0^{gr},340$.

Du 8 juin au 9 octobre, on a recueilli dans les drainages une dose de nitrates qui contenait seulement $0^{gr},063$ d'azote; dont $0^{gr},012$ pouvant venir de la pluie, d'après les analyses simultanées de celle-ci. L'azote ammoniacal de la pluie, ajouté aux chiffres de l'azote nitrique et de

l'azote organique de cette même pluie, donnerait $0^{gr},076$: c'est-à-dire cinq à six fois moins que la terre n'a perdu d'azote combiné par le fait des drainages, soit : $0^{gr},4027$.

Les eaux de drainage provenant de la pluie ont donc enlevé à cette terre quatre à cinq fois autant d'azote que la pluie elle-même en a apporté.

Il y a plus : l'azote ammoniacal entraîné par ce drainage n'a pas été dosé, non plus que l'azote organique; mais des essais comparatifs ont montré que la dose (x) en était faible. En tout cas, cette perte agit en sens inverse des résultats que nous allons constater.

Les longues et patientes déterminations que je viens de résumer fournissent toutes les données nécessaires pour établir l'équation de l'azote, dans le cours de la végétation de la plante du pot n° 6, sur laquelle l'expérience a été instituée. On a en effet le bilan suivant :

Apports.

Azote initial de la terre (pour 50^{kg} secs)...	$54^{gr},09$
Azote apporté par la pluie..............	0,076
Azote apporté par l'ammoniaque atmosphérique, gazeuse au plus.................	0,053
Azote apporté par les pieds d'Amarantes..	0,35
Somme...........	$54^{gr},57$

Produits.

Azote final de la terre..................	$56^{gr},54$
Azote entraîné par les eaux qui ont traversé la terre (minimum).............	0,403
Azote final des plantes..................	2,235
Somme...........	$59^{gr},18$

Il y a eu, en définitive, fixation de $4^{gr},61$ d'azote.

Le gain final sur les matières restées dans le pot est réparti à peu près également : entre la terre, qui a gagné $2^{gr},45$;

Et les plantes, qui ont gagné $1^{gr},885$.

Mais il est facile de concevoir que si l'on avait laissé plusieurs pieds d'Amarante dans le pot, ils auraient pu garder dans leurs tissus la totalité de l'azote fixé, et même en emprunte [illegible] excès à la terre, laquelle se serait alors trouvée appauv [illegible] gain en azote portant tout entier sur la plante.

Voici deux autres expériences, qui conduisent à la même conclusion générale : je les exposerai plus sommairement.

II. Pot n° 2 : *Terre lavée jusqu'à épuisement des nitrates initials, exposée à l'air libre et à la pluie.*

Surface : 1589 centimètres carrés. — Du 24 mai au 9 octobre 1885. — On y a fait développer des pieds d'Amarante pyramidale, qui ont crû régulièrement.

Eau de la terre, en centièmes : au début, 10,0. — Eau finale, 15,5.

Voici les quatre données essentielles relatives à l'azote :

1° *Azote de la terre.*

Elle contenait au début :

Azote initial (24 mai), pour 50^{kg} de terre supposée sèche......	$54^{gr},60$

Elle renfermait à la fin :

Azote final (20 novembre)......	$60^{gr},50$
Azote nitrique	$0^{gr},033$
	$60^{gr},53$

Pendant l'expérience la terre a été lavée par des pluies abondantes, qui ont entraîné la majeure partie du salpêtre formé par la nitrification.

Cependant les chiffres précédents montrent la terre s'est enrichie en azote, malgré ces lavages et malgré le transport d'une portion de l'azote sur la plante pendant la végétation. En effet, il y a eu un gain en azote de $5^{gr},93$.

2° *Azote des plantes.*

On a repiqué le 24 mai, dans le pot, 20 pieds d'Ama-

rante pyramidal, développés sous châssis. 1 pied humide pesait en moyenne 3^{gr},94; sec 0^{gr},552. On y a dosé l'azote total et l'azote nitrique; ce qui a fourni, pour les 20 pieds :

	gr
Azote organique	0,287
Azote nitrique	0,062
	0^{gr},349

La végétation a été dirigée comme pour le pot n° 6; les prélèvements étant faits aux mêmes époques et exactement de la même manière.

24 juin. On enlève 11 pieds, pesant en moyenne : chaque pied humide, 4^{gr},60; sec : 0^{gr},8224. Ils renfermaient en tout :

	gr
Azote organique	0,217
Azote nitrique	0,0011
Total	0^{gr},2181

15 juillet. On enlève 7 pieds, pesant en moyenne : chaque pied humide, 12^{gr},95; sec : 4^{gr},339. Ils renfermaient en tout :

	gr
Azote organique	0,729
Azote nitrique	0,0006
Total	0^{gr},7296

7 septembre. On enlève 1 pied, pesant humide : 66^{gr},5; sec : 16^{gr},98. Il renfermait :

	gr
Azote organique	0,3736
Azote nitrique	0,0014
Total	0^{gr},3750

9 octobre. On enlève 1 pied, pesant : humide 156^{gr}; sec : 42^{gr},40. Il renfermait :

	gr
Azote organique	0,5502
Azote nitrique	0,0005
Total	0^{gr},5507

Le résultat final a été le suivant :

Azote organique, demeuré combiné dans la plante.........	gr 1,870
Azote nitrique, dans la même plante......................	0,0035
Total.........	1gr,8735

Il y a donc eu gain, soit :

$$1^{gr},873 - 0,349 = 1^{gr},524$$

d'azote fixé sur la plante, et cela en même temps qu'une fixation semblable, mais à peu près quadruple, avait lieu sur le sol.

3° *Azote ammoniacal;* apporté sous forme gazeuse sur la surface du pot pendant l'expérience; d'après les dosages faits au moyen de l'acide sulfurique étendu, sur une surface égale (*voir* p. 47) au maximum : 0gr,050.

4° *Azote des eaux pluviales.* D'après l'udomètre (p. 86) :

Apports : Azote ammoniacal, nitrique, organique....... 0gr,075

Déperditions par drainage : D'autre part, on a trouvé :

Azote nitrique entraîné par les eaux de drainage qui ont traversé le sol. 0gr,171

Voici les analyses relatives à ces eaux de drainage :

Première période (détail).

	Quantité d'eau de drainage recueillie à la suite des pluies.	Azote nitrique.
	cc	gr
3 juin	850	0,01111
7 »	5000	0,11482
8 »	3850	0,04135
10 »	500	0,00254
15 »	450	0,00000
21 »	725	0,00027
27 »	60	0,00000
Total........	11435cc	0gr,17009

Résumé des diverses périodes.

	Quantité d'eau.	Azote nitrique.
	cc	gr
Du 28 mai au 1er juillet.........	11435	0,17009
Du 15 juillet au 7 septembre....	2400	0,00032
Du 7 au 24 septembre...........	955	0,00013
Du 24 septembre au 9 octobre...	345	0,00037
Total.........	15135cc	0gr,17091

Cet azote, entraîné sous forme de nitrates, répond à la nitrification du sol. Il est triple de l'azote total apporté par la pluie.

Établissons maintenant le bilan définitif de cette expérience, en rapportant les nombres par le calcul à 50kg de terre (au lieu de 52kg,2 mis en expérience).

Apports.

	gr
Azote initial de la terre................	54,600
Azote apporté par la pluie..............	0,072
Azote apporté par l'ammoniaque atmosphérique gazeuse, au plus............	0,050
Azote apporté par les plantes...........	0,349
	55gr,071

Produits.

	gr
Azote final de la terre....................	60,530
Azote entraîné par les eaux................	0,164
Azote final des plantes....................	1,874
	62gr,568

Gain définitif... 62gr,57 — 55,07 = 7gr,50 d'azote.

Ce gain a eu lieu surtout par la terre (5gr,93); la plante ayant cependant fixé pour son propre compte : 1gr,52.

Pot n° 4 : Conditions toutes semblables à celles du n° 2 : c'est-à-dire terre débarrassée de nitrates par un lavage initial, mais recevant les eaux pluviales. On y a fait développer des pieds d'Amarante pyramidal. Surface : 1451 centimètres carrés. Même durée de l'expérience (du 24 mai au 9 octobre 1885).

Eau initiale de la terre, en centièmes, 10,0. — Eau finale, 15,2.

1° *Azote de la terre.*

Elle contenait au début :

Azote initial (24 mai), pour 50^{kg} de terre supposée sèche......	$54^{gr},60$

Elle renfermait à la fin :

Azote final (20 novembre)....	$60^{gr},00$
Azote nitrique...............	$0^{gr},03$
	$60^{gr},03$

Les pluies ont joué le même rôle que ci-dessus.

La terre a gagné en définitive $5^{gr},43$ d'azote ; malgré la déperdition continue des nitrates par drainage et malgré l'azote emprunté par les plantes.

2° *Azote des plantes.*

On a repiqué 20 pieds d'Amarante pyramidal, développés sous châssis. 1 pied humide pesant en moyenne : $3^{gr},94$; sec : $0^{gr},552$. On a procédé comme ci-dessus.

L'azote initial de ces 20 pieds (p. 102) s'élevait à $0^{gr},349$.

Le 24 juin, 11 pieds ont été prélevés. Un pied moyen pesait, humide : $0^{gr},250$; sec : $1^{gr},1175$. Ils ont fourni en tout :

	gr	
Azote organique.......	0,295	
Azote nitrique........	0,0015	
Total...		$0^{gr},2965$

Le 15 juillet, 7 pieds prélevés, pesant en moyenne : 1 pied humide : $16^{gr},528$; 1 pied sec : $1^{gr},535$. Ils ont fourni :

	gr	
Azote organique......	0,9299	
Azote nitrique........	0,0041	
Total....		$0^{gr},9340$

Le 7 septembre, 1 pied enlevé, pesant à l'état humide : 90gr,5 ; sec : 23gr,11. Il a fourni :

Azote organique	gr 0,5084	
Azote nitrique	0,0016	
Total.....		0gr,5100

Le 9 octobre, le dernier pied pesait, à l'état humide : 95gr ; sec : 25gr,82. Il a fourni :

Azote organique	gr 0,3357	
Azote nitrique	0,0002	
Total....		0gr,3352
Somme de l'azote des plantes..		2gr,0764

L'azote initial des plantes étant 0gr,349.

Il y a eu gain final de 1gr,727 ; c'est-à-dire le tiers de l'azote gagné par la terre.

3° *Azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse*, sur la surface du pot, au maximum (p. 47) : 0gr,046.

4° *Azote ammoniacal, nitrique, organique des eaux pluviales* (udomètre, p. 86) : 0gr,068.

Déperditions par drainages. — Voici ce que les eaux qui ont traversé la terre de ce pot ont entraîné :

Première période (détail).

	Quantité d'eau recueillie à la suite des pluies.	Azote nitrique.
	cc	gr
3 juin	2000	0,04527
7 »	4500	0,09277
8 »	3650	0,02266
10 »	450	0,00155
15 »	650	0,00044
21 »	1000	0,00016
27 »	105	0
Total.......	12660cc	0gr,16285

Par périodes.

		Azote nitrique.
	cc	gr
Du 28 mai au 1er juillet....	12660	0,16285
Du 15 juillet au 7 septembre.	2550	0,00016
Du 7 septembre au 24 sept.	1325	0,00039
Du 24 septembre au 9 octob.	540	0,00024
Total..........	17075cc	0gr,16364

Établissons maintenant le bilan définitif de l'azote dans ce pot :

Apports.

	gr
Azote initial de la terre........	54,600
Azote apporté par la pluie.....	0,068
Azote de l'ammoniaque atmosphérique gazeuse (au plus)..	0,046
Azote apporté par les plantes...	0,349
	55gr,063

Produits.

	gr
Azote final de la terre	60,00
Azote entraîné par l'eau........	0,163
Azote fixé sur les plantes.......	2,076
	62gr,239

Le gain définitif est de 7gr,18 en azote.

En résumé, dans ces expériences, il y a eu fixation d'azote en proportion considérable :

Sur les sables et sols argileux, aussi bien que sur la terre végétale proprement dite, lorsque j'ai opéré en l'absence de la végétation ;

Sur la terre et la plante réunies, lorsque j'ai opéré en présence de la végétation.

Quant au dernier point, M. Joulie est arrivé à la même conclusion, dans les expériences qu'il a publiées depuis, à l'occasion de celles que je venais de présenter à l'Académie ;

mais il n'avait pas fait d'essais comparatifs sur la terre elle-même, source essentielle de la fixation de l'azote.

Dans les expériences actuelles, la fixation de l'azote par la terre, *avec le concours de la végétation,* s'est élevée à

$$4^{gr},61, \quad 7^{gr},18 \quad \text{et} \quad 7^{gr},50;$$

au lieu de

$$12^{gr},38 \quad \text{et} \quad 24^{gr},13;$$

poids observés *avec la terre seule,* dans les deux couples d'essais que j'ai exécutés d'une façon comparative et simultanée.

Il semble donc que la végétation ait consommé une portion de l'azote fixé par la terre; la vie des plantes supérieures, de même que celle des animaux, donnant lieu à une déperdition incessante de l'azote combiné. Cette conclusion s'applique essentiellement à la plante sur laquelle j'ai opéré, et je ne prétends pas la généraliser autrement; car elle exigerait des expériences plus multipliées.

SÉRIE COMPLÉMENTAIRE.

Je dois dire cependant que, dès 1883 et 1884, j'étais parvenu aux mêmes résultats généraux, lors de mes premières séries d'essais sur la végétation du blé, de la vesce, du cresson alénois, de la roquette, de la lentille et du seneçon, dans les mêmes sables argileux jaune et blanc, sur lesquels j'ai observé, d'autre part, la fixation directe de l'azote atmosphérique (p. 19). Je vais résumer ici ces séries de déterminations. Elles sont moins importantes que les précédentes, parce que je n'avais pas réalisé du premier coup les conditions les plus favorables à l'étude du problème; néanmoins il est utile de les donner, attendu qu'elles concordent avec les expériences plus développées qui ont suivi.

Cette première suite d'expériences a été exécutée

dans des pots de porcelaine, d'une capacité d'un litre environ, portés sur trois pieds et percés d'un trou au fond, pour le drainage des eaux. Un plat disposé au-dessous récoltait celles-ci, ainsi que le sable entraîné. Parfois l'eau débordait, et une partie était perdue. Le surplus de l'eau du plat s'y évaporait et le sable entraîné y restait.

On a placé dans chaque pot 1^{kg} du sable argileux jaune presque stérile, employé dans les essais du premier Mémoire (p. 21); on a ensemencé avec diverses plantes, et l'on a mesuré les apports, tant en eau d'arrosage qu'en eau de pluie (celle-ci d'après l'udomètre). Les eaux qui traversaient le sable en temps de pluie, et qui s'écoulaient au-dessous, étaient nécessairement perdues. En outre, une certaine quantité de sable a été également perdue : soit que les eaux l'ait entraînée, soit qu'elle ait été emportée par le vent ; ces diverses causes de perte n'en rendent que plus décisifs les gains observés.

Au point de vue de la végétation même, ces essais ont été exécutés dans des conditions peu favorables, les plantes étant mal venues dans des sols aussi stériles et ayant dépéri : ce qui a dû donner lieu à des pertes d'azote, dans une proportion inconnue. Cependant il me paraît utile de donner ces essais, pour plus de sincérité et afin de montrer combien est général le phénomène de la fixation de l'azote par le sol, même dans des conditions où la végétation ne saurait guère y concourir.

Certains d'entre eux se rapprochent beaucoup des anciens essais faits par M. Boussingault, avec quelques différences essentielles : celle-ci notamment, que le sable argileux de mes expériences n'avait pas été calciné, comme dans les anciens essais ; opération qui a pour résultat, imprévu à cette époque, de priver le sol de la présence des microbes vivants, fixateurs de l'azote.

I. *Blé.* — Trois expériences ont été faites avec le sable jaune, trois avec le kaolin. Dans les trois expériences avec

le sable jaune, il y a eu gain d'azote sur l'ensemble ; mais ce gain n'a porté que sur le sol et non sur la plante. Dans les trois expériences faites avec le kaolin, il y a eu une fois gain, sur la plante; une fois résultat stationnaire, sur le sol comme sur la plante; et une fois perte légère sur la récolte, le sol n'ayant pas changé. Voici les données sommaires de trois de ces expériences, pour en montrer la marche.

1. *Blé.* — Au sommet de la tour, du 7 juin au 8 juillet 1884; surface du pot, 100 centimètres carrés.

Apports.

		gr
Sable, 1117gr (sec), renfermant	Azote organique...	0,080
	Azote nitrique.....	0,0004
Eau distillée d'arrosage, 1lit,500	Azote ammoniacal.	0,0003
Eau de pluie, 216cc	Azote ammoniacal.	0,00012
34 Grains de blé, pesant { humides 1gr,625 ; secs.... 1gr,445 }	Azote organique...	0,0282
	Poids total.....	0gr,1090

Le blé s'est mal développé et est resté chétif. On l'a enlevé et analysé en deux fois.

Produits.

Pieds de blé.		Renfermant azote organique.
	gr	gr
Première prise, 28 juin. 16 pieds pesant : humides 3gr,858; secs	0,919	0,0144
Deuxième prise, 8 juillet. 15 pieds pesant : humides 2,153; secs	1,012	0,0126
Radicelles et débris organiques visibles, secs	0,918	0,0015
Poids total sec	2gr,849	0gr,0285

Ainsi le poids de la matière sèche de la plante avait seulement doublé. Son azote était resté sensiblement le même. D'autre part, le terrain a donné :

Terrain.		Azote organique.
	gr	gr
Sable du pot. Couche supérieure (sec).....	322	0,02682
» Couche inférieure..........	682	0,0516
Sable du plat	101	0,0079
Poids total.....	1105gr	0gr,0863

Il y a eu 12gr de sable perdu. Malgré cette perte et les lavages produits par la pluie, lavages dont les matières azotées ont été en grande partie perdues, il y a eu gain de 0gr,006 d'azote sur le sable qui avait servi de terrain à cette végétation imparfaite.

En définitive, l'azote final surpasse l'azote des apports; car le total final est 0gr,1148, au lieu de 0gr,1090, somme des apports.

L'azote ammoniacal apporté par l'atmosphère pendant la durée de cet essai n'a pas été mesuré directement; mais, d'après les essais comparatifs des autres séries (p. 45, 46), il n'a pu dépasser 0gr,0005 pour la surface donnée et la durée de l'expérience; c'est-à-dire qu'il est fort éloigné d'expliquer le gain observé.

2. *Blé.* — Expérience similaire, au bas de la tour. Surface du pot, 98 centimètres carrés.

Apports.

	gr
Sable (1000gr). Azote organique	0,0705
» Azote nitrique	0,0003
Eau distillée des arrosages (1lit,5). Azote ammoniacal.	0,0003
Eau de pluie. Azote ammoniacal	0,00012
Grains de blé (37), pesant, à l'état sec, 1gr,476. Azote organique	0,0307
Poids total.....	0gr,1019

Produits.

Pieds de blé.			Azote organique.
28 juin. 18 pieds : humides.......	2gr,738		0gr,015
» » secs..........		0gr,989	
8 juillet, 19 pieds : humides......	3,3385		0,016
» » secs..........		1,3402	
Radicelles, débris organiques visibles : à l'état sec...........		0,352	0,002
Poids total (sec)...		2gr,681	0gr,033

Le blé était chétif; son poids n'avait pas tout à fait doublé et il n'avait pas gagné d'azote sensiblement (gain observé : 0gr,0013).

Terrain.			
Sable. Couche supérieure..	154gr	Azote organique...	0gr,0135
» Couche inférieure..	774	» ...	0,0565
Sable du plan............	61	» ...	0,0945
Poids total.....	989gr		0gr,0745

Il y a gain sur le sable, soit 0gr,003.

Les apports renferment en tout : 0gr,1043; les produits : 0gr,1075.

Sur l'ensemble, le gain total serait 0gr,0032; et il faudrait y ajouter les pertes dues à la pluie.

3. *Blé.* — Kaolin, 544gr (sec). Surface du pot : 84cq.

Apports.

Kaolin. Azote organique....................	0gr,0118	En tout..	0gr,0141
» Azote nitrique....................	0,0023		
21 grains de blé, pesant : humides	1gr,0342	Azote organique...	0,0174
» » secs ...	0gr,0919		
Eau d'arrosage.................	1lit,5	Azote ammoniacal.	0,0003
Eau de pluie...............	84cq	Azote ammoniacal.	0,00010
		Poids total.....	0gr,0319

Produits.

Pieds de blé.			Azote organique.
	gr	gr	gr
12 juin. 12 pieds pesant : humides..	2,473		0,0071
» » » secs.....		0,608	
28 juillet. 11 pieds pesant : humides	3,3565		0,0153
» » » secs....		1,3522	
Radicelles, etc., sec		1,534	0,0011
Poids total sec... .		3^{gr},494	0^{gr},0235

Le poids de la récolte (sèche) est 3^{gr},494, soit presque quadruple de la semence. La plante a gagné 0^{gr},0061 d'azote.

	Sec.	Azote organique.
	gr	gr
Sable. Couche supérieure	231	0,0057
» Couche inférieure.................	274	0,0042
» du plat	35	0,0009
Poids total.....	540^{gr}	0^{gr},0108

Ici le sol s'est appauvri de 0^{gr},0033 d'azote, cédés à la plante. Mais, en définitive, il y a gain sur la somme des produits, qui est de 0^{gr},0343. Ce gain s'élève à 0^{gr},0024 d'azote.

Un tel gain est d'autant plus sensible qu'une partie de l'eau de pluie a été perdue, en même temps que 4^{gr} de kaolin. Le mode de répartition de l'azote entre la plante et le sol, observé dans cette expérience, ainsi que la végétation mieux réussie de la plante, sont dus évidemment à la nature spéciale du sol.

II. *Vesce.* — Sur deux expériences, l'une a donné un résultat compensé, la plante ayant gagné de l'azote et le sol en ayant perdu. Dans l'autre, la plante s'est mal développée et a fini par périr ; cependant le sol s'est enrichi et il y a eu gain sur l'ensemble. Voici les chiffres :

Vesce. — Sable jaune, du 17 juin au 23 juillet :

		gr
Sable sec, 914gr	Azote organique	0,0655
	Azote nitrique	0,0003
Eau distillée d'arrosage, 2lit ...	Azote ammoniacal	0,0004
Eau de pluie	Azote ammoniacal ...	0,0003
Graines (28), pesant 1gr,1178 ...	Azote organique	0,0504
	Poids total	0gr,1169

	gr		gr	gr
Première prise. 3 juillet. 10 pieds.	0,5605	Azote organique.	0,0196	0,0317
Deuxième prise. 23 juillet. 13 pieds (qui s'étaient séchés sur place)	0,5514	Azote organique.	0,0080	
Débris organiques	0,7036	Azote organique.	0,0041	
Sable : sec	857gr	Azote organique.	0,0880	0,0923
		Azote nitrique ...	0,0011	
» dans le plat ..	45gr	Azote organique.	0,0042	
	902gr	Somme		0gr,1240
Perte	12gr			

Il y a perte sur l'azote de la plante, qui, je le répète, s'est mal développée et a fini par périr. Cependant il y a un gain sur l'ensemble, soit 0gr,0067.

III. *Cresson alénois.* — Deux essais avec le sable jaune : il y a gain d'azote avec le sol.

Deux essais avec le kaolin. Dans l'un, la plante a gagné de l'azote, le sol n'ayant pas gagné ; dans l'autre, il y a eu une perte légère sur le tout. Voici les données de trois de ces expériences.

1. *Cresson alénois.* — Sable jaune. Surface du pot : 84cq. Du 8 juin au 15 juillet 1884 :

Apports.

			gr
Sable (sec)	664gr	Azote organique	0,0475
		Azote nitrique	0,0002
Eau distillée d'arrosage	2lit	Azote ammoniacal ..	0,0004
Eau de pluie	188cc	Azote ammoniacal ..	0,00015
Graines de cresson (73) : humides	0,2053	Azote organique	0,0073
» » sèches ..	0,185		
			0gr,0555

La végétation est mal venue.

			Azote organique.
15 juillet. Récolté 4 pieds : humides		0,0685 gr	0,0009 gr
» » secs		0,0362	
Débris et racines : sec		0,167	0,00090
Sable. Couche supérieure : secs..	234gr		0,0262
» Couche inférieure : sec...	393gr		0,0318
» dans le plat	31gr		0,0024
Poids total.....	658gr		0gr,0622
Perte...............	6gr		

Le gain total en azote s'élève à 0gr,0073.

Ce gain a porté sur le sable; quatre pieds seulement s'étant développés et les débris des semences se trouvant d'ailleurs disséminés dans ce sable, de façon à ne pas permettre une séparation rigoureuse.

2. Autre essai avec le cresson et le même sable. Surface du pot : 100cq. Du 8 juin au 15 juillet 1884.

Apports.

Sable	1077gr	Azote organique...	0,0771 gr
		Azote nitrique.....	0,0003
Eau distillée d'arrosage.	2lit	Azote ammoniacal .	0,0004
Eau de pluie..........	226cc	» .	0,0002
Graines (109) : sèches .	0gr,277	» .	0,0110
		Total........	0gr,0890

Végétation mal venue; cependant elle est mieux réussie que la précédente.

			Azote organique.
15 juill. 16 pieds en bon état, se disposant à fleurir; 12 pieds desséchés, le tout pesant : humide...		0,381 gr	0,0032 gr
» » » sec........		0,201	
Débris divers : secs..........................		0,0478	0,0005
Sable. Couche supérieure....................	343gr		0,0391
» Couche inférieure..........................	659gr		0,0515
» dans le plat..........................	70gr		0,0056
Total			0gr,0999

Gain total, 0gr,010. Le gain porte sur le sable; mais ce dernier renfermait les débris d'une partie de la végétation et des semences.

3. *Cresson alénois*. — Kaolin. Du 8 juin au 16 juillet. Surface du pot : 84cq.

Apports.

			gr
Sable................	522gr	Azote organique...	0,0114
		Azote nitrique.....	0,0028
Eau distillée des arrosages..............	2lit	Azote ammoniacal.	0,0004
Eau de pluie.........	188cc	Azote ammoniacal.	0,00015
Graines (88) : humide.	0gr,2437	Azote organique...	0,0088
» sec.....	0gr,2193		
		Poids total.....	0gr,0235

Produits.

		Azote organique.
	gr	gr
67 pieds qui ont presque tous fleuri : humides	2,034	0,0105
» » » secs....	0,802	
Débris mêlés de sable : secs................	3,222	0,0015
Sable. Couche supérieure : sec	205gr	0,0073
» Couche inférieure...........	308gr	0,0067
Poids total.....	513gr	0gr,0260
Perte..........	9gr	

La végétation dans ce sol a été suffisante : car la matière organique s'est élevée de 0gr,219 à un poids supérieur à 0gr,802. Les trois quarts des graines se sont développées et la plante a fleuri.

L'azote de la plante a crû de 0gr,0088 à 0gr,012; soit de 0gr,0032, ou un tiers de sa valeur initiale. Ce gain est un peu inférieur au gain total : 0gr,019; c'est-à-dire que le sol n'a pas gagné d'azote; ou bien il l'a cédé à mesure à la plante. La même remarque a déjà été faite plus haut (p. 112) sur le blé avec ce sol, qui paraît plus favorable à la végétation que le sable jaune.

IV. *Roquette.* — Les deux essais avec le sable jaune ont éprouvé des accidents qui les font écarter ; cependant, en fait, tous deux ont donné des gains d'azote sur le total.

Deux essais avec le kaolin ont aussi donné des gains. J'en rapporterai un seul qui suffira, l'autre étant tout à fait analogue.

Roquette. — Kaolin. Du 8 juin au 23 juillet 1884. Surface du pot : 98^{cq} :

Apports.

Sable	755^{gr}	Azote organique	$\overset{gr}{0{,}0166}$
		Azote nitrique	0,0034
Eau distillée d'arrosage	2^{lit}	Azote ammoniacal	0,0004
Eau de pluie	100^{cc}	»	0,0003
Graines (212), pesant	0^{gr},295	Azote organique	0,0110
		Poids total	0^{gr},0317

Produits.

			Azote organique.
Première prise. 3 juillet. 64 pieds	$\overset{gr}{0{,}4397}$	$\overset{gr}{0{,}0049}$	
Deuxième prise. 23 juillet. 120 pieds	1^{gr},022	0,0064	0,0143
Débris végétaux et sable	10^{gr},227	0,0030	
Sable	733^{gr}	0,0212	0,0215
Plat	10^{gr}	0,0003	
		Total	0^{gr},0358

La plante a gagné, malgré le caractère incomplet de sa végétation. Le gain sur l'ensemble est de 0^{gr},0041.

V. *Lentille.* — Kaolin. La plante s'est très mal développée. Cependant il y a un gain sur le total, gain portant sur le sol.

Dans le sable jaune, au contraire, il y a eu une légère perte d'azote.

VI. *Seneçon.* — Deux expériences. Il y a eu gain sensible sur le total : ce gain ayant porté sur le sol. Voici les données.

1. *Seneçon.* — Du 7 juin au 7 septembre 1884. Surface du pot : 100^{cq} :

Apports.

Sable jaune...........	1023^{gr}	Azote organique...	$0^{gr},0734$
		Azote nitrique.....	0,0003
Eau distillée d'arrosage.	$4^{lit},5$	Azote ammoniacal .	0,0008
Eau de pluie..........		»	0,0006
Graines (1449), pesant sèches..............	$0^{gr},281$	Azote organique...	0,0072
		Somme........	$0^{gr},0823$

Produits.

		Azote organique.
9 pieds dont 2 en fleurs, pesant : secs...	$0^{gr},2458$	$0^{gr},0017$
Sable : sec....................	945^{gr}	0,0784
		0,0001
» de l'assiette	65^{gr}	0,0052
Poids total.. ..	1010^{gr}	$0^{gr},0854$
Perte...........	13^{gr}	

Gain d'azote sur l'ensemble : $0^{gr},0031$.

2. *Seneçon.* — Même période. Surface du pot : 100^{cq}.

Apports.

Sable jaune : sec.......	743^{gr}	Azote organique...	$0^{gr},0533$
		Azote nitrique.....	0,0002
Graines (1207), pesant.	$0^{gr},2346$	Azote organique...	0,0060
Eau distillée d'arrosage.	$4^{lit},5$	Azote ammoniacal.	0,0008
Eau de pluie...........	»	Azote ammoniacal.	0,0005
			$0^{gr},0608$

7 septembre :

	Produits.		
15 pieds, dont 1 en fleurs; poids humide	$0^{gr},4225$	Azote organique...	gr 0,0014
15 pieds, dont 1 en fleurs; poids sec	$0^{gr},2595$		
Sable	669^{gr}	Azote organique...	0,0581
		Azote nitrique.....	traces
Sable dans l'assiette	66^{gr}	Azote organique...	0,0064
			$0^{gr},0645$

Gain d'azote sur l'ensemble : $0^{gr},0037$.

J'ai cru devoir relater toutes ces expériences, exécutées au début de mes recherches, parce qu'elles mettent en évidence la marche du phénomène. Elles sont de l'ordre de celles qui ont été faites autrefois par Boussingault dans des sols stériles, avec cette différence fondamentale toutefois que les microbes du sol n'ont pas été détruits par la calcination du sable dans mes essais. Ces expériences montrent que, dans de tels sols et en présence d'une végétation languissante, la fixation de l'azote est faible et souvent incertaine, parce que la plante consomme pour son propre compte l'azote fixé par le sol. Souvent même la décomposition de la plante détermine une certaine déperdition d'azote. Ces conditions de végétation imparfaite ne sont pas celles où il convient de se placer pour étudier le phénomène, quoique les expériences ainsi réalisées et que je viens de résumer aient été en somme favorables à l'opinion de la fixation de l'azote. Tels quels, ces essais préliminaires n'ont pas été inutiles ; car ils m'ont conduit à examiner la fixation de l'azote, non par les plantes elles-mêmes, mais par les sols.

C'est en suivant cette nouvelle marche, plus simple que celle des premiers essais, que je suis arrivé aux résultats décisifs de mes premiers Mémoires, ceux que je viens d'exposer. J'ai reconnu ainsi que la fixation de l'azote

a lieu réellement, par les sols argileux presque stériles aussi bien que par la terre végétale elle-même. Elle a lieu avec celle-ci, même en présence d'une végétation florissante; pourvu que le poids du végétal ne soit pas trop considérable par rapport à celui du sol où il se développe. Du reste, la question de l'intervention des plantes dans cette fixation et cette consommation simultanées d'azote, actions contraires entre lesquelles finit par s'établir dans la nature et en dehors de l'action de l'homme un certain équilibre, cette question, dis-je, mérite une étude spéciale et plus approfondie. Sans prétendre décider dès à présent si certaines plantes fixent aussi ou ne fixent pas l'azote libre; ou bien si, au contraire, elles mettent en liberté l'azote combiné, je me borne aujourd'hui à insister sur ce fait acquis par mes expériences, à savoir que : *la fixation de l'azote libre de l'atmosphère s'opère par la terre végétale.* La terre est très probablement l'intermédiaire principal de la fixation de l'azote libre dans les tissus des êtres supérieurs. On s'explique dès lors comment la culture intensive, mise en œuvre par l'industrie humaine, affaiblit la richesse de la terre, en épuisant les réserves d'azote et autres éléments actifs contenus dans le sol; elle les épuise plus rapidement qu'elles n'y sont rétablies par les actions naturelles. Dans le cours de la végétation spontanée, au contraire, la production des plantes étant moins active, la richesse du sol en azote tend à s'accroître peu à peu; du moins, je le répète, jusqu'à une certaine limite, où l'équilibre s'établit spontanément entre les causes de fixation et les causes de mise en liberté de cet élément. C'est à un tel état qu'il faudrait tendre à ramener la végétation agricole, si l'on n'avait la ressource de faire intervenir les engrais et de compenser ainsi les pertes incessantes produites par cette culture intensive, que réclament impérieusement les conditions économiques de nos sociétés modernes.

SUR L'ÉQUILIBRE OSMOTIQUE;

Par MM. GOUY et G. CHAPERON.

I. — *Objet du Mémoire.*

Nous nous bornerons, dans ce Mémoire, à considérer les phénomènes osmotiques produits par des dissolutions, et dans lesquels le dissolvant seul peut traverser la cloison à travers laquelle se produit l'osmose. C'est un cas limite du problème général des échanges osmotiques, qui paraît sensiblement réalisé dans un certain nombre de phénomènes (1).

Nous considérerons, dans ce qui va suivre, deux solutions ayant même dissolvant, dont l'une pourra être ce dissolvant lui-même. Les corps dissous sont d'ailleurs quelconques et assujettis seulement à la condition de ne pas être volatils à la température de l'expérience (2).

Le problème ainsi défini se prête, plus aisément que le cas général de l'osmose, à l'application des principes de la Thermodynamique. Dans ces conditions, l'expérience montre que le passage du dissolvant à travers la cloison dépend, pour le sens et la grandeur, des pressions P_1 et P_2 existant de part et d'autre de cette cloison, dans les deux solutions. Supposons, par exemple, que pour $P_1 = P_2$ le passage du dissolvant ait lieu de la solution 1 à la solution 2; si nous maintenons la pression P_1 constante, ainsi

(1) Par exemple, dans les expériences de Graham, lorsque la dissolution d'un colloïde est séparée du dissolvant par une membrane colloïdale, ou dans les cas assez nombreux signalés par Pfeffer (*Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877; *Journal de Physique*, 1878).

(2) Nous ne tiendrons pas compte de la compressibilité des liquides.

que la composition des deux liquides, et que nous fassions varier P_2, le passage aura lieu dans le même sens tant qu'on aura $P_2 < P_1 + p$; il aura lieu en sens contraire si l'on a $P_2 > P_1 + p$; enfin, pour $P_2 = P_1 + p$, il n'y aura aucun passage à travers la cloison, l'*équilibre osmotique* sera réalisé. La quantité p ainsi définie a reçu le nom de *pression osmotique*. Le passage du dissolvant constitue donc un phénomène réversible, et, quand l'équilibre osmotique sera obtenu, une variation infiniment petite de P_1 ou de P_2 suffira à déterminer la rupture de l'équilibre dans un sens déterminé ([1]).

On peut employer, pour l'étude de l'équilibre osmotique, deux méthodes distinctes, qui donnent lieu à des considérations théoriques un peu différentes. La première consiste à enfermer les liquides dans des vases résistants, de hauteur négligeable, et à mesurer, au moyen de manomètres appropriés, les pressions existant dans ces liquides. La seconde consiste à opérer dans des vases ouverts à leur partie supérieure, l'équilibre osmotique étant alors obtenu grâce aux pressions hydrostatiques produites par les différences de niveau et de poids spécifique des deux liquides.

II. — *Première méthode, pression osmotique.*

D'après ce qui précède, nous pourrons former un cycle isotherme réversible en faisant passer le poids $d\omega$ de dissolvant à travers la cloison osmotique, et le ramenant à l'état de vapeur à son point de départ.

Considérons l'appareil figuré ci-contre (*fig.* 1). Deux corps de pompe munis de pistons A_1 et A_2 communiquent

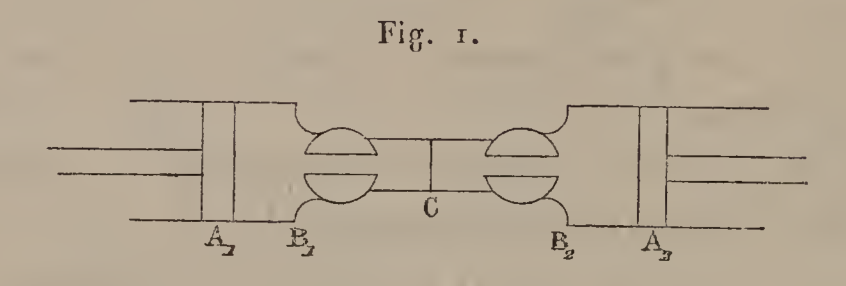
---

([1]) Le problème de l'équilibre osmotique ainsi envisagé a été étudié d'abord par Van t'Hoff, qui a donné une expression approchée de p [*Étude de dynamique chimique*, p. 181 et 194; 1884, et *Mémoire sur l'équilibre chimique* (*Archives néerlandaises*, 1885)].

par un tube muni de robinets B_1 et B_2, et coupé par la cloison osmotique C.

Au début de l'expérience, les espaces compris entre A_1 et C, d'une part, et entre A_2 et C, de l'autre, sont remplis par les solutions 1 et 2, et les robinets B_1, B_2 sont ou-

Fig. 1.



verts. Supposons que les deux liquides soient en équilibre osmotique; soient P_1 et P_2 leurs pressions. Faisons passer le poids $d\omega$ du dissolvant à travers la cloison osmotique, de la solution 1 à la solution 2. Le travail recueilli sur les pistons sera $P_2 K_2 \frac{d\omega}{D_0} - P_1 K_1 \frac{d\omega}{D_0}$, en désignant par D_0 le poids spécifique du dissolvant, et par K_1, K_2 des coefficients tels que les variations du volume des solutions soient $K_1 \frac{d\omega}{D_0}$, $K_2 \frac{d\omega}{D_0}$, notation déjà employée dans le Mémoire précédent.

Fermons maintenant les robinets B_1, B_2, et au moyen d'un corps de pompe auxiliaire appliqué en un point du cylindre qui contient la solution 2, volatilisons le poids $d\omega$ du dissolvant, en déplaçant en même temps le piston A_2, de telle sorte que le cylindre reste exactement plein; puis condensons de même cette vapeur dans la solution 1. Les pressions dans les cylindres sont, pendant ces opérations, égales à F_1, F_2, tension maxima des vapeurs des deux solutions. Le travail produit dans ces dernières opérations est alors $d\omega\,\varphi(F_2, F_1) + F_1 K_1 \frac{d\omega}{D_0} - F_2 K_2 \frac{d\omega}{D_0}$, en désignant, comme dans le Mémoire précédent, par

$\varphi(F_2, F_1)$ le travail produit par le transport de l'unité de poids de vapeur, d'un réservoir où la pression est F_2, à un autre où elle est F_1.

Le cycle se trouve ainsi fermé et l'on a

$$\varphi(F_2, F_1) = (P_1 - F_1)\frac{K_1}{D_0} - (P_2 - F_2)\frac{K_2}{D_0}. \tag{1}$$

De cette équation on tire

$$P_2 - P_1 = P_1\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) - F_1\frac{K_1}{K_2} + F_2 - \frac{D_0}{K_2}\varphi(F_2, F_1),$$

et l'on aurait une expression analogue, contenant P_2 dans le second membre, en permutant les indices. Ainsi la pression osmotique, valeur absolue de $P_2 - P_1$, peut s'exprimer par une fonction linéaire, soit de P_1, soit de P_2. Elle se réduit à une constante si l'on a $\frac{K_1}{K_2} = 1$, ce qui est en général peu différent de la réalité pour les pressions moyennes, K_1 et K_2 étant en général peu différents de l'unité [1].

Si la vapeur obéit aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$\varphi(F_2, F_1) = RT \log\frac{F_2}{F_1},$$

R étant une constante propre à la vapeur [2], et T la température absolue.

---

[1] Pour les pressions très élevées, le terme proportionnel à la pression peut devenir prépondérant, et l'équilibre osmotique peut être fort différent de ce qu'il serait aux pressions moyennes; ce résultat présente quelque intérêt au point de vue des phénomènes biologiques et des conditions de la vie au fond des mers.

[2] On a $R = \frac{1}{273\varpi\delta}$, ϖ désignant le poids de l'unité de volume d'air à 0° et sous la pression 1, et δ la densité de la vapeur par rapport à l'air.

De plus, les tensions de vapeur F_1 et F_2 peuvent être négligées en général vis-à-vis de P_1 ou de P_2, et l'on a la relation approchée

$$p = \pm D_0 RT \log \frac{F_2}{F_1}, \tag{2}$$

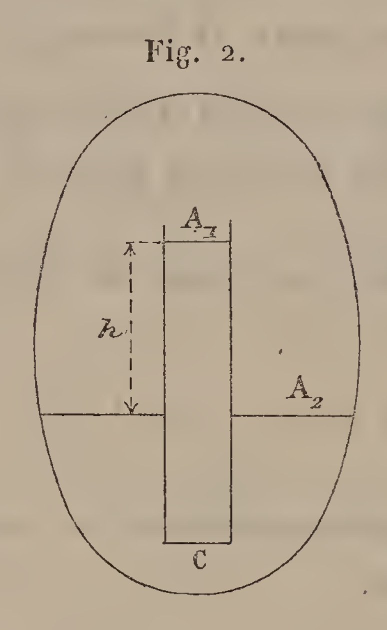
la pression étant plus grande dans le liquide qui a la moindre tension de vapeur.

On remarquera que ces relations ne dépendent pas de la nature de la cloison osmotique, pourvu qu'elle jouisse de la propriété de ne laisser passer que le dissolvant.

III. — *Deuxième méthode, hauteur osmotique* (¹).

Considérons une enceinte vide de gaz (*fig.* 2), en partie remplie de l'une des solutions dans laquelle plonge un

Fig. 2.



vase de forme quelconque (²), ouvert par le haut, fermé au bas par la cloison osmotique C, qui contient l'autre

(¹) Cette question a déjà été l'objet d'un Mémoire de M. P. Duhem [*Sur la hauteur osmotique* (*Journal de Physique*, 1887)]. Les conclusions de l'auteur ne concordent pas avec celles du présent travail, son point de départ étant différent.

(²) Mais assez large pour qu'on n'ait pas à tenir compte des ascensions ou dépressions capillaires.

solution. Soient A_1, A_2 les niveaux des surfaces libres, H_1, H_2 leurs hauteurs au-dessus du niveau de C; pour fixer les idées, nous supposerons $H_1 > H_2$.

Supposons que ce système soit arrivé à l'état d'équilibre permanent. Nous appellerons *hauteur osmotique*, et nous désignerons par h la différence de niveaux des surfaces libres $H_1 - H_2$.

Soient P_1 et P_2 les pressions dans les deux liquides, au voisinage de la cloison C, F_1 et F'_1 les tensions de vapeur en C et en A_1, de même F_2 et F'_2 en C et en A_2. D'après ce que nous avons vu dans le Mémoire précédent, on sait que F_1 et F'_1 ne sont pas identiques, de même que F_2 et F'_2, et qu'on a les relations

$$\varphi(F'_1, F_1) = \frac{F'_1 - P_1}{D_{1m}} + \frac{K_1}{D_0}(P_1 - F_1),$$

$$\varphi(F'_2, F_2) = \frac{F'_2 - P_2}{D_{2m}} + \frac{K_2}{D_0}(P_2 - F_2),$$

K_1 et K_2 désignant les valeurs de K au voisinage de la cloison, et D_{1m}, D_{2m} les poids spécifiques moyens entre les niveaux A_1 et C, A_2 et C.

De plus, puisque l'équilibre osmotique existe, la relation (1) doit être satisfaite.

On a d'ailleurs

$$\varphi(F'_2, F'_1) = \varphi(F'_2, F_2) + \varphi(F_2, F_1) + \varphi(F_1, F'_1),$$

car le travail exprimé par le premier membre peut être effectué en trois opérations.

De cette équation et des précédentes, en remarquant que

$$\varphi(F_1, F'_1) = -\varphi(F'_1, F_1),$$

il résulte

$$\varphi(F'_2, F'_1) = \frac{P_1 - F'_1}{D_{1m}} - \frac{P_2 - F'_2}{D_{2m}};$$

mais

$$\frac{P_1 - F'_1}{D_{1m}} = H_1, \qquad \frac{P_2 - F'_2}{D_{2m}} = H_2,$$

et il vient

$$(3) \qquad h = H_1 - H_2 = \varphi(F'_2, F'_1).$$

Ainsi la hauteur osmotique h ne dépend que de F'_1 et F'_2, c'est-à-dire de la composition des solutions aux surfaces libres, et non de la forme du vase, ni de la profondeur à laquelle la cloison osmotique est immergée.

Si l'on a $F'_2 > F'_1$, on a aussi $H_1 > H_2$, et inversement; ainsi la surface libre qui a la moindre tension de vapeur est la plus élevée.

Si le vase était muni de plusieurs cloisons osmotiques à des niveaux différents, l'équation (3) montre que l'équilibre existerait pour chaque cloison prise séparément, ce qu'on pouvait prévoir *a priori,* puisque, s'il n'en était pas ainsi, il y aurait dans le liquide, à température constante, une circulation continue.

Il est intéressant de remarquer que l'équation (3) aurait pu être établie par d'autres considérations, sans connaître la loi de la pression osmotique ni la concentration par la pesanteur.

Le système étant à l'état permanent, on peut concevoir cet état de deux manières différentes :

1° On peut supposer qu'il n'y a pas de passage du dissolvant à travers la cloison C, ni de passage par distillation entre les surfaces libres A_1 et A_2;

2° Ou bien qu'il y a à la fois passage du dissolvant à travers la cloison et distillation du dissolvant de l'une à l'autre des surfaces libres, le volume restant invariable; il y aurait donc dans l'appareil une circulation continue.

La deuxième hypothèse étant en contradiction avec le principe de Carnot, c'est la première qui est nécessaire-

ment réalisée. Ainsi l'*équilibre osmotique* à travers la cloison existe en même temps que l'*équilibre de distillation* entre les deux surfaces libres ([1]).

Il en résulte donc que, les pressions de l'atmosphère de vapeur au voisinage des deux surfaces libres étant précisément F'_1 et F'_2, h est la hauteur qui correspond à ces différences de pression dans une atmosphère de vapeur.

On voit immédiatement que, si la vapeur suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, h et $\varphi(F'_2, F'_1)$ sont tous deux exprimés par $RT \log \frac{F'_2}{F'_1}$, d'après la formule barométrique et les lois de détente des gaz.

Si les lois des gaz parfaits n'étaient pas applicables, on aurait encore $h = \varphi(F'_2, F'_1)$, comme on le verrait en retirant de l'enceinte le poids $d\omega$ de vapeur à l'un des niveaux et le faisant rentrer à l'autre.

De ce qui précède, il résulte une nouvelle expression de la hauteur osmotique

$$h = \frac{F'_2 - F'_1}{a},$$

a désignant le poids spécifique moyen de la vapeur entre les niveaux des surfaces libres.

Revenons maintenant au calcul de la hauteur osmotique, où nous avons tenu compte comme on l'a vu, de la concentration produite par la pesanteur. Si l'on négligeait ce phénomène, le liquide étant homogène, on aurait, d'après l'équation (1),

$$(4) \qquad H_1 - H_2 = \frac{D_0}{D_1 K_1}\left[\varphi(F_2, F_1) + H_2\left(K_2 \frac{D_2}{D_0} - K_1 \frac{D_1}{D_0}\right)\right],$$

D_1 et D_2 désignant alors les poids spécifiques des deux so-

---

([1]) Ce raisonnement présente la plus grande analogie, comme on le voit, avec celui par lequel sir W. Thomson a montré la relation existant entre les tensions de vapeurs et les phénomènes capillaires.

lutions, et F_1, F_2, K_1, K_2, leurs tensions de vapeur et leurs coefficients de contraction dans toute leur masse. On voit que la hauteur osmotique dépendrait alors de la profondeur à laquelle la cloison est immergée, résultat qui serait inacceptable dans l'état permanent, comme nous l'avons montré.

Les deux formules (4) et (3) coïncident si l'on a

$$K_1 \frac{D_1}{D_0} = K_2 \frac{D_2}{D_0} = 1,$$

ce qui correspond, d'après le Mémoire précédent, à la non-existence de l'effet de la pesanteur sur les dissolutions.

On peut remarquer que cette formule (4) correspond à l'équilibre osmotique qui existerait, avant la concentration produite par la pesanteur, si l'on mettait en présence deux solutions homogènes. Cet effet de la pesanteur étant probablement très lent, il suffirait d'agiter de temps à autre les liquides pour rendre cet état à peu près permanent et le phénomène observable.

IV. — *Hauteur osmotique dans une atmosphère gazeuse.*

Les observations de hauteur osmotique se font d'ordinaire dans l'air, et non dans une enceinte vide de gaz, comme nous l'avons admis; nous sommes donc conduits à examiner les effets produits par le milieu gazeux dans lequel se fait l'expérience.

Pour que les liquides 1 et 2 soient identiques à ceux que nous avons considérés jusqu'ici, nous admettons que le gaz est insoluble dans ces liquides, ou que la quantité dissoute ne modifie pas sensiblement leurs propriétés.

Considérons le même appareil que dans le Chapitre précédent, mais supposons que l'enceinte contient une

certaine quantité de gaz; l'état permanent étant réalisé, l'enceinte contient une atmosphère formée d'un mélange du gaz et de la vapeur du dissolvant. Soient ϖ_1, ϖ_2 les pressions exercées par cette atmosphère sur les surfaces des solutions 1 et 2. Pour le reste, nous conserverons les mêmes notations, F'_1, F'_2, F_1, F_2 désignant, comme précédemment, les tensions maxima de vapeur *dans le vide*, correspondant aux concentrations existant aux surfaces libres et au voisinage de la cloison osmotique.

Les valeurs de P_1 et de P_2, pressions au voisinage de la cloison osmotique, satisfont toujours à l'équation générale (1). Nous avons aussi, comme plus haut,

$$\varphi(F'_2, F'_1) = \varphi(F'_2, F_2) + \varphi(F_2, F_1) + \varphi(F_1, F'_1).$$

Les relations du Mémoire précédent donnent ici

$$\varphi(F'_1, F_1) = \frac{\varpi_1 - P_1}{D_{1m}} - \frac{K'_1}{D_0}(\varpi_1 - F'_1) + \frac{K_1}{D_0}(P_1 - F_1),$$
$$\varphi(F'_2, F_2) = \frac{\varpi_2 - P_2}{D_{2m}} - \frac{K'_2}{D_0}(\varpi_2 - F'_2) + \frac{K_2}{D_0}(P_2 - F_2),$$

K'_1 et K'_2 désignant les valeurs du coefficient de contraction pour les deux surfaces A_1 et A_2.

D'où il vient

$$\varphi(F'_2, F'_1) = \frac{P_1 - \varpi_1}{D_{1m}} - \frac{P_2 - \varpi_2}{D_{2m}} + \frac{K'_1}{D_0}(\varpi_1 - F'_1) - \frac{K'_2}{D_0}(\varpi_2 - F'_2).$$

On a d'ailleurs

$$H_1 = \frac{P_1 - \varpi_1}{D_{1m}}, \qquad H_2 = \frac{P_2 - \varpi_2}{D_{2m}},$$

et il vient

$$(5) \qquad h' = H_1 - H_2 = \varphi(F'_2, F'_1) - \frac{K'_1}{D_0}(\varpi_1 - F'_1) + \frac{K'_2}{D_0}(\varpi_2 - F'_2).$$

En appelant h, comme plus haut, la hauteur osmo-

tique en l'absence de gaz, les concentrations aux surfaces liquides étant supposées les mêmes dans les deux cas, on a, d'après (3) et (5),

$$h' = h - \frac{K'_1}{D_0}(\varpi_1 - F'_1) + \frac{K'_2}{D_0}(\varpi_2 - F'_2).$$

Ainsi la hauteur osmotique dépend de la pression atmosphérique. On peut évaluer cette variation d'une manière approchée en admettant que l'on a $K'_1 = K'_2 = 1$, et que F'_1 et F'_2 sont négligeables vis-à-vis de ϖ_1 et de ϖ_2. Il vient alors

$$h' = h + \frac{\varpi_2 - \varpi_1}{{}_0D} = h\left(1 + \frac{\Delta}{D_0}\right),$$

Δ désignant le poids spécifique moyen de l'atmosphère entre les deux niveaux. L'augmentation serait donc de $\frac{1}{1000}$ environ à l'air libre avec des solutions aqueuses.

Si la concentration par la pesanteur n'existait pas, on aurait

$$H_1 - H_2 = \frac{D_0}{K_1 D_1}\left[\varphi(F_2, F_1) + \frac{H_2}{D_0}(K_2 D_2 - K_1 D_1) + \frac{K_2}{D_0}(\varpi_2 - F_2) - \frac{K_1}{D_0}(\varpi_1 - F_1)\right].$$

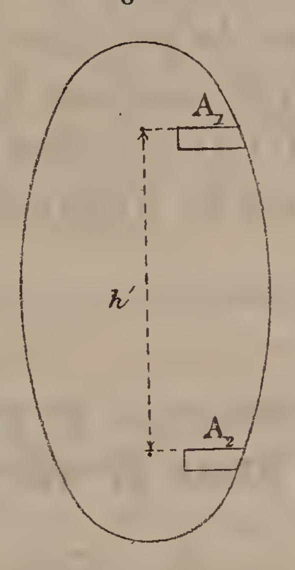
V. — *Équilibre de distillation dans une atmosphère gazeuse.*

La formule (5) est établie dans l'hypothèse de l'état permanent. On peut remarquer, comme précédemment, que cet état doit être tel qu'il n'y ait pas distillation entre les deux surfaces libres. Ainsi h' et h représentent toutes deux les hauteurs qui correspondent à l'équilibre de distillation, dans le gaz et dans la vapeur seule, les concentrations aux surfaces libres étant les mêmes dans les deux cas. On est ainsi amené à considérer la manière dont les vapeurs se comportent dans les gaz.

Si tout se passait comme dans le vide, soit au point de vue des tensions maxima de vapeur des liquides, soit au point de vue des forces élastiques de la vapeur aux diverses hauteurs, on aurait évidemment $h' = h$. Puisqu'il n'en est pas ainsi, l'une au moins de ces deux hypothèses est inexacte. Nous réservant d'examiner cette question d'une manière plus complète, nous nous bornerons ici à montrer qu'on peut calculer la hauteur h' d'équilibre de distillation dans un gaz, par un cycle indépendant de toute hypothèse et en dehors des actions osmotiques.

Soient, dans une enceinte contenant un gaz insoluble (*fig.* 3), deux solutions d'un même dissolvant 1

Fig. 3.



et 2, contenues dans des vases peu profonds, et en équilibre de distillation. Soient A_1, A_2 leurs niveaux, h' la différence de ces niveaux, F'_1, F'_2 leurs tensions maxima de vapeur dans le vide, K'_1, K'_2 leurs coefficients de contraction, ϖ_1, ϖ_2 les pressions atmosphériques, D_0 le poids spécifique du dissolvant. Supposons A_1 plus haut que A_2.

Faisons passer par distillation un poids $d\omega$ du dissolvant de la solution 2 à la solution 1; il suffira pour cela d'élever infiniment peu le vase inférieur, pour le remettre ensuite à sa position primitive, opération qui ne met en jeu aucun travail, aux infiniment petits du deuxième ordre

près. Au moyen d'un corps de pompe auxiliaire, extérieur à l'enceinte, transportons le poids $d\omega$ de vapeur du vase supérieur au vase inférieur; le cycle se trouve ainsi fermé. Le travail produit sera, comme dans le précédent Mémoire [1],

$$d\omega\,\varphi(F'_1, F'_2) + h'\,d\omega + (\varpi_1 - F'_1)\,K'_1\,\frac{d\omega}{D_0} - (\varpi_2 - F'_2)\,K'_2\,\frac{d\omega}{D_0}.$$

Ce travail étant nul, il vient

$$h' = \varphi(F'_2, F'_1) - (\varpi_1 - F'_1)\,\frac{K'_1}{D_0} + (\varpi_2 - F'_2)\,\frac{K'_2}{D_0}.$$

C'est l'équation (5).

En terminant, nous ferons remarquer que c'est grâce à l'introduction dans les calculs de l'effet de concentration dû à la pesanteur que le problème de la hauteur osmotique, qui se présentait sous une forme complexe, se réduit, au contraire, à une relation simple et conforme à la notion de l'équilibre de distillation.

SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS EN PRÉSENCE DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS;

Par M. ENGEL.

PREMIER MÉMOIRE.

Aucune loi générale ne relie jusqu'à présent la solubilité d'un sel dans l'eau à ses autres propriétés physiques ou chimiques. L'influence qu'un sel soluble exerce sur la solubilité d'un autre sel reste également obscure, malgré d'assez nombreuses données expérimentales, dues surtout

(1) T. XII, p. 384.

à MM. Kopp, Karsten, Mulder, Hauer, Pfaff, Diacon, Rüdorff. Pour M. Pfaff, la solubilité d'un mélange de deux sels n'obéit à aucune loi connue.

Je me suis proposé d'étudier les modifications que subit la solubilité d'un sel sous l'influence de quantités successivement croissantes d'un acide, d'une base ou d'un autre sel. Posé dans ces termes, le problème est évidemment complexe et comprend une grande série de cas particuliers qui seront exposés dans des Mémoires séparés.

J'aurais hésité à entreprendre cette longue suite d'expériences, si la solution des questions posées ne me paraissait se rattacher d'une manière étroite à quelques-unes des lois les plus importantes de la Chimie.

En effet, tandis que certains physiciens envisagent la dissolution comme un phénomène purement physique, d'autres, au contraire, la considèrent comme un phénomène d'ordre chimique, c'est-à-dire comme une des manifestations multiples de l'affinité.

Cette dernière opinion a été professée par les savants les plus illustres. Gay-Lussac dit dans un de ses Mémoires (1) : « Bien que les causes auxquelles est due la solution soient les mêmes que celles qui produisent les autres combinaisons, leurs effets ne se ressemblent pas... La solubilité d'un corps dans l'eau dépend de deux causes, de l'affinité et de la chaleur ; ou, plus exactement, l'affinité d'un sel pour l'eau varie avec la température. »

Pour M. Berthelot (2), « les phénomènes de la dissolution normale sont, en quelque sorte, intermédiaires entre le simple mélange et la combinaison véritable. En effet, d'une part, l'aptitude à s'unir pour former un système homogène indique une affinité réelle entre le solide et le dissolvant ; mais, d'autre part, cette union cesse sous

(1) *Ann. Chim.*, t. II, 1819, p. 296.
(2) *Méc. Chim.*, t. II, p. 160.

l'influence d'une simple évaporation et elle se produit, en apparence du moins, suivant des proportions qui varient d'une manière continue avec la température... Je pense que chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies. »

Ces conceptions, plus précises que celles de Gay-Lussac, ramènent, comme ces dernières, « la dissolution à la notion de la combinaison chimique proprement dite, et, par suite, à la notion des rapports équivalents qui la caractérisent ».

Des travaux récents nous montrent de plus que ces hydrates définis, qui, d'après la manière de voir de M. Berthelot, sont mélangés avec une partie du dissolvant libre, agissent sur ce dissolvant de telle sorte qu'une molécule chimique des divers composés, en solution dans même nombre de molécules d'un liquide, abaisse le point de congélation ou la tension de vapeur de ce liquide suivant des lois précises. Je rappellerai les recherches de Legrand, celles de MM. Wüllner, Tammann, Raoult, sur les tensions de vapeur des solutions salines, et celles de MM. de Coppet, Rüdorff, et surtout les importants travaux de M. Raoult sur les points de congélation.

Ces vues sur la dissolution, quelle que soit leur portée intrinsèque, montrent la pensée qui a présidé aux recherches que j'ai entreprises.

On comprendrait en effet difficilement, d'après ce qui précède, qu'on ne puisse arriver à formuler aucune loi ou aucune règle sur l'action qu'exerce un composé chimique sur la solution saturée d'un autre composé, en opposant ainsi l'affinité de l'un d'eux pour l'eau à celle de l'autre. Mais on voit tout de suite que l'interprétation des résultats de l'expérience présentera, dans bien des cas, des difficultés fort grandes. En effet, puisqu'il y a entre le dis-

solvant et le corps dissous une action qu'on ne saurait assimiler à la combinaison chimique proprement dite et qui ne se manifeste, jusqu'ici du moins, que par un petit nombre de propriétés physiques spéciales, on est amené à admettre la possibilité d'une action du même ordre entre les molécules des corps opposés l'un à l'autre dans la solution, action toute différente de celle qui a pour résultat la formation d'un sel double ou d'un sel acide défini. Dans ces cas, l'expérience n'exprimera que la résultante de divers phénomènes.

Aussi les conclusions des premiers Mémoires ne seront-elles que l'exposé et le résumé succinct des faits.

Les relations qui peuvent exister entre ces faits et les lois physico-chimiques relatives aux dissolutions ne pourront être dégagées clairement et d'une manière indubitable que par la comparaison d'un grand nombre de résultats.

Dans tous les cas, beaucoup des faits observés dans le cours de ces recherches pourront servir de documents pour l'étude des lois de l'équilibre des forces chimiques, étude vers laquelle convergent aujourd'hui les efforts de tant de chimistes.

L'état peu avancé de nos connaissances sur la solubilité d'un mélange de sels me paraît tenir surtout aux motifs suivants :

1° La plupart des expérimentateurs n'ont pas cherché comment variait la solubilité d'un sel à saturation sous l'influence de quantités successivement croissantes d'un autre sel ; autrement dit, ils n'ont pas tracé la courbe graphique du phénomène, mais ont déterminé un point seulement de cette courbe et, le plus ordinairement, le point correspondant à la saturation simultanée des deux sels. Les données ainsi obtenues peuvent ne pas montrer des relations pourtant réelles qui existent dans l'action d'un même corps sur la solubilité de tel groupe de sels. Ainsi

je montrerai, dans un des Mémoires suivants, que l'acide chlorhydrique agit sensiblement de la même manière sur la solution saturée des divers chlorures. Cette loi, ou tout au moins cette régularité digne d'attention, ne saurait être aperçue, si l'on ne considérait que le point où l'eau est saturée à la fois d'un chlorure et d'acide chlorhydrique. Elle échapperait à l'observation, même si l'on prenait dans chaque courbe un autre point que l'on pourrait croire convenablement choisi, par exemple si l'on déterminait la solubilité des divers chlorures dans une même solution étendue d'acide chlorhydrique et si l'on comparait entre eux les résultats ainsi obtenus.

2° La distinction des divers cas qui peuvent se présenter n'a pas été faite et souvent ne pouvait être faite par les expérimentateurs que j'ai cités, à l'époque où a paru leur travail. Beaucoup d'entre eux n'ont étudié que quelques couples de sels. Aussi ne ferai-je pas ici un historique qui trouvera mieux sa place dans les Mémoires suivants, à propos des divers points qui seront successivement traités. Une seule vue d'ensemble, d'ailleurs, a été émise sur ce sujet, et elle ne paraît pas avoir été accueillie avec faveur, car je ne l'ai trouvée citée ni discutée dans aucun Traité de Chimie. Elle a été formulée par M. Mulder. Pour ce chimiste, personne ne pourra nier, après examen des résultats auxquels il est arrivé, que, lorsque deux sels entrent en solution à saturation, on aperçoit partout entre eux un rapport en équivalents. L'auteur admet donc une combinaison entre les deux sels dissous. Il ne peut y avoir en solution deux sels en présence, sans qu'ils se combinent ou se précipitent. Si l'un des sels est éliminé par cristallisation, la combinaison en solution est détruite. Cette combinaison doit être faible, dépendre du sel dominant et de la température; c'est pourtant une combinaison chimique. La combinaison chimique n'a pas de limites, et il faut voir des combinaisons chimiques partout où il y a

rapport entre les équivalents; rarement le rapport est aussi simple que dans les composés cristallisés. Les sels doubles qui peuvent cristalliser sont dans le rapport de 1 à 1 et de 1 à 2; ils sont moins solubles que ceux qui se trouvent dans un rapport plus complexe, 1 à 7 et 1 à 18 par exemple; ce sont des composés de cet ordre qui se forment et existent seulement en solution, lorsque deux sels sont amenés simultanément à saturation au sein de l'eau ([1]).

Sans discuter ici la manière de voir et les expériences de Mulder, je ferai remarquer pourtant qu'il est impossible d'assimiler aux composés chimiques proprement dits des composés qu'on ne peut isoler, et qui se forment directement par l'union des composants sans que la combinaison se révèle par un dégagement de chaleur. L'auteur ne s'est pas préoccupé de rechercher suivant quelle loi des quantités croissantes d'un sel déterminent une augmentation ou une diminution de la solubilité d'un autre sel donné.

3° Enfin, il faut encore citer, parmi les causes de l'état peu avancé de nos connaissances sur la solubilité d'un mélange de sels, le petit nombre de données exactes que l'on possède sur la solubilité des divers sels isolés. Les expériences de Gay-Lussac ([2]) sont aujourd'hui encore les plus précises. Elles ne portent malheureusement que sur peu de sels. Beaucoup des solubilités déterminées par Poggiale ([3]) sont extraordinairement loin de la vérité. Kremers ([4]) a opéré souvent sur des solutions évidemment sursaturées. Les données de Mulder sont, en général, plus justes; j'ai pourtant eu l'occasion de relever déjà plusieurs

---

([1]) *Scheikundige Verhandelingen in Onderzockingenuit*, gegiven door G.-J. Mulder. Derde Deel, derde Stück. Rotterdam, Kramers, 1864.

([2]) *Loc. cit.*

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 463.

([4]) *Poggendorff's Annalen*, XCII, p. 497

erreurs notables dans les nombres de ce savant. On ne saurait donc considérer comme exactes toutes les courbes de solubilité qu'il a tracées.

Quelques chiffres donneront une idée des différences qui existent entre les valeurs trouvées par divers savants pour la solubilité d'un même sel.

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

	Différence pour 100.
15,5 (Mulder) — 18,20 (Poggiale) de SO^4Cu	15
49,3 (Mulder) — 64,37 (Poggiale) de $CaCl^2$	22,5
7,9 (Mulder) — 15,8 (Tobler) [1] de SO^4Fe	50

Et ce ne sont pas là quelques faits isolés. Des courbes entières n'ont pas un point de commun et présentent une forme complètement différente. J'ai tracé, à titre d'exemple, la courbe de solubilité du carbonate de potasse, d'après les expériences de Mulder et d'après celles de Poggiale. Les températures sont portées sur l'axe des abscisses, les quantités de carbonate de potasse (en grammes) solubles dans 100 parties d'eau sur l'axe des ordonnées.

De pareilles différences ne sont évidemment pas dues à des erreurs d'analyse, mais tiennent à la préparation même de la solution. C'est en effet au phénomène de la sursaturation qu'il faut attribuer la plupart des erreurs si nombreuses concernant la solubilité des sels. Il y a donc lieu d'indiquer la méthode qui a été employée pour obtenir une solution saturée, quoique ce problème paraisse des plus simples.

Pour préparer une solution saturée, on peut opérer de deux manières : ou bien faire une solution chaude qui renferme plus de sel que l'eau n'en peut dissoudre à froid, et abandonner la solution chaude au refroidissement ; ou

---

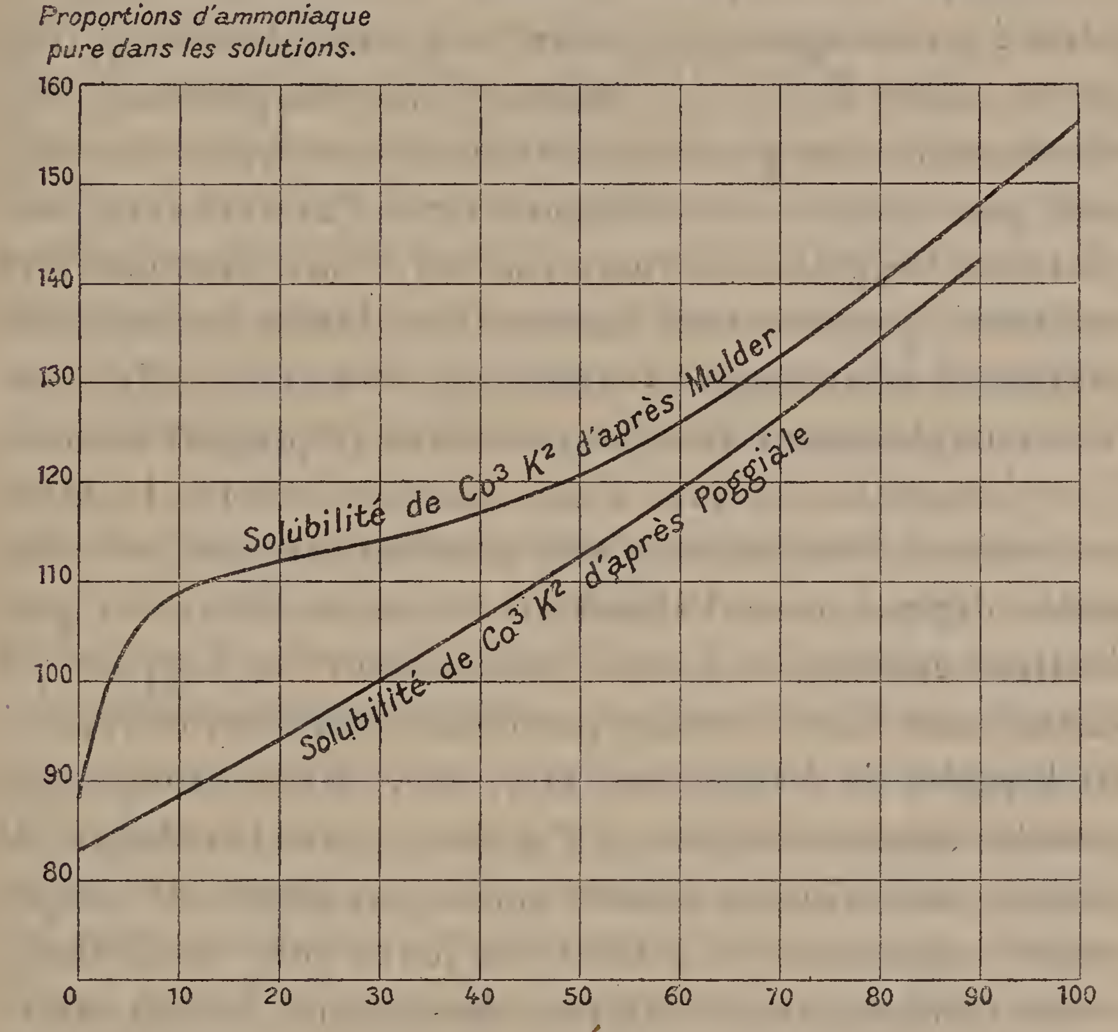
[1] *Ann. der Chemie und Pharmacie*, XCV, p. 193.

bien mettre le sel en cristaux, ou mieux encore en poudre fine, dans l'eau, et laisser en contact, pendant un temps suffisant, à la température à laquelle on veut déterminer la solubilité du sel.

Les deux méthodes donnent des résultats concordants, ainsi que le démontre l'expérience bien connue de Gay-



Fig. 1.



Lussac, dans laquelle ce savant, ayant abandonné pendant quinze jours, à température constante, dans les caves de l'observatoire de Paris, des solutions de sulfate et d'azotate de soude préparées par l'une et l'autre méthode, a constaté que les quantités dissoutes dans les deux cas étaient respectivement les mêmes.

Mais, depuis cette expérience de Gay-Lussac, M. Pfaff[1]

---

(1) *Annales de Liebig*, XCIX, p. 224.

a de nouveau prétendu, comme on l'avait fait avant Gay-Lussac, qu'on obtient par les deux méthodes des résultats différents. Ce chimiste a opéré à 0° sur les sulfates de soude, de magnésie et de cuivre. J'ai répété ses expériences et j'ai obtenu toujours la même solubilité pour chacun des sels, à la condition de prolonger suffisamment l'expérience et d'agiter le liquide.

La plupart des expérimentateurs ont déterminé la solubilité d'un sel après une durée de contact beaucoup trop courte. Ainsi Tobler (1) estime qu'une température constante maintenue pendant une heure à une heure et demie suffit pour obtenir une solution saturée d'un sel à cette température. Poggiale a maintenu ses solutions, à température constante, pendant trois heures. Ces durées peuvent être suffisantes pour assurer la saturation de certains sels; elles sont complètement insuffisantes dans la plupart des cas. Il est impossible de fixer d'une manière absolue la durée nécessaire à l'obtention d'une solution saturée; car cette durée dépend tout d'abord de la nature du sel et puis d'autres conditions encore, notamment du rapport qui existe entre la surface des particules salines et le volume du liquide, de l'agitation, etc., etc. Ainsi, tandis que, dans les mêmes conditions, j'ai obtenu avec le chlorure de sodium une solution saturée après deux heures de température constante, il a fallu six jours pour atteindre le même résultat avec le chlorure de calcium. Je suis arrivé à prévoir approximativement, d'après la manière dont cristallise un sel, la durée de température constante nécessaire, dans des conditions données, pour obtenir une solution saturée. En général, les sels qui cristallisent à l'état anhydre et ceux qui, lorsqu'on abandonne leur solution chaude au refroidissement lent, se déposent en

(1) *Annales de Liebig*, XCV, p. 193.

petits cristaux sur toutes les parties du vase, et même à la surface libre du liquide, ne donnent pas naissance à des solutions sursaturées; par suite, l'équilibre entre le sel dissous et l'eau s'établit rapidement. Au contraire, lorsqu'un sel cristallise en cristaux isolés volumineux qui se nourrissent au sein du liquide, la solution surnageant ces cristaux est presque toujours sursaturée. Cela se conçoit aisément, puisque, par l'évaporation, cette solution ne perd de l'eau que par sa surface libre et que le sel ne se dépose que sur les cristaux placés au fond du vase, à une distance souvent très grande de la surface. Il ne suffit donc pas, comme l'ont fait quelques chimistes, de constater au sein d'un liquide la présence de cristaux, de maintenir ce liquide en présence des cristaux à température constante pendant quelques heures et de l'analyser pour obtenir la solubilité du sel à la température considérée.

L'expérience suivante le démontre clairement. J'ai rempli un flacon de 2^{lit} d'une solution saturée à 25° de sulfate de cuivre. Ce flacon fut abandonné au repos, à 0°, dans une petite glacière remplie de glace fondante. Toutes les vingt-quatre heures, on prélevait une prise d'essai, à l'aide d'une pipette, en ayant soin de remuer le moins possible le liquide, et l'on analysait la solution. Après dix jours, la liqueur était encore légèrement sursaturée. On se rappelle que Gay-Lussac a laissé ses solutions à température constante pendant quinze jours.

Il est donc indispensable, si l'on veut éviter une grande perte de temps, d'agiter le liquide, de manière à déterminer des contacts multipliés entre les cristaux et les différentes couches de la solution. L'expérience m'a montré qu'il suffisait, pour atteindre ce but, de faire passer à travers le liquide un courant d'air bulle à bulle.

Par ce moyen, j'ai obtenu en moins de quarante-huit heures une solution saturée de sulfate de cuivre, toutes les

autres conditions étant les mêmes que dans le cas où le liquide se trouvait encore sursaturé après dix jours.

L'agitation mécanique d'un flacon contenant de l'eau et beaucoup de cristaux donnerait une solution saturée dans un temps beaucoup plus court, mais ce moyen présente des difficultés pratiques très grandes, surtout étant donnée la nécessité d'opérer à température constante; l'agitation par l'air exige que le flacon ne renferme pas une trop grande quantité de cristaux, pour que les couches puissent bien se mélanger. C'est là la cause de la durée plus longue de l'opération; à tous les autres points de vue, il y a avantage à employer l'agitation par l'air.

En résumé, pour préparer une solution saturée à 0°, par exemple, d'un sel et rechercher l'influence qu'exerce sur la solubilité de ce sel un autre corps soluble, j'ai opéré comme suit :

Dans une grande cuve métallique, bien isolée, on introduit une série de flacons de 1^{lit} remplis chacun aux trois quarts de la solution sur laquelle on veut opérer. Chacun de ces flacons est hermétiquement bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc à deux trous. Ceux-ci donnent passage, l'un à un tube de verre qui descend jusqu'au fond du flacon, l'autre à un tube de verre qui s'arrête à la partie inférieure du bouchon en caoutchouc. On fait passer, bulle à bulle, un courant d'air par le premier de ces tubes, de manière à agiter constamment la solution. A la partie supérieure du liquide plonge un panier de platine suspendu à un fil de platine arrêté à la hauteur voulue par le bouchon en caoutchouc. Ce panier est rempli de cristaux du sel en solution et a pour but d'assurer la saturation du liquide.

On remplit la cuve métallique de glace fondante en petits fragments, de manière que la glace entoure chaque flacon jusqu'au niveau de l'ouverture du goulot. On aban-

donne ces flacons à eux-mêmes pendant vingt-quatre heures au moins et quelquefois, suivant la nature du sel, pendant plusieurs jours, en ayant soin, toutes les vingt-quatre heures, de tasser la glace dans l'intervalle qui sépare les flacons et de remplacer la glace qui a disparu. Lorsqu'on suppose que la solution est saturée, on prélève une prise d'essai destinée à l'analyse.

Après un temps égal à celui qu'on a jugé nécessaire pour la saturation, c'est-à-dire au plus tôt après vingt-quatre heures, on prélève une seconde prise. Si les deux prises donnent à l'analyse des résultats concordants, on considère l'équilibre comme établi et le point obtenu comme exact ; le plus ordinairement, les nombres que je donne sont les moyennes de trois analyses concordantes. On introduit alors, dans la solution saturée, une certaine quantité d'une solution concentrée de l'acide, de la base ou du sel dont on veut étudier l'influence, et l'on opère comme ci-dessus. Un nouveau point de la courbe étant ainsi obtenu, on ajoute à la solution une nouvelle quantité de l'acide, de la base ou du sel, et ainsi de suite, de manière à obtenir huit ou dix points.

Les procédés qui ont été employés pour l'analyse des prises d'essais seront décrits à propos des divers cas particuliers. En général, on a eu recours aux méthodes volumétriques. Les nombres donnés dans les Tableaux des Mémoires suivants expriment, en milli-équivalents, la quantité de chacun des deux corps en solution dans 10^{cc} du liquide. Ils représentent chacun, comme je l'ai déjà dit, la moyenne de deux ou de trois analyses concordantes. En général, les différences entre les analyses dont on a pris la moyenne n'atteignaient pas 0,3 milli-équivalent du corps en solution. Dans quelques cas seulement, pour les corps très solubles, formant des solutions sirupeuses, on a pris la moyenne d'analyses différant de 1 milli-équivalent l'un de l'autre.

Les nombres contenus dans les Tableaux ne s'éloignent donc pas, selon toute apparence et dans les plus mauvais cas, de plus d'une unité de la vérité.

Les analyses ayant été faites sur 10^{cc} de la solution, ou du moins les résultats en ayant été rapportés à 10^{cc}, il convenait de prendre la densité de la liqueur, afin qu'il fût possible de rapporter à un même poids d'eau les quantités des corps en solution. Pour cela, j'ai pesé, à la température du laboratoire, les 10^{cc} prélevés en vue de l'analyse et mesurés, par suite, avec beaucoup de soin. L'expérience m'a montré que, en opérant ainsi, les différences entre plusieurs pesées ne dépassaient pas, en général, 2 ou 3 unités de la deuxième décimale; les densités ne varient donc pas de plus de 2 ou 3 unités de la troisième décimale. Pour les solutions très visqueuses, seulement, les différences atteignent la deuxième décimale.

Les résultats ainsi obtenus sont suffisants pour le but qu'on s'est proposé d'atteindre.

SUR LA MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES ET LA DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

Par M. A. PEROT.

INTRODUCTION.

La mesure du volume spécifique des vapeurs saturées ou, ce qui revient au même, de son inverse, la masse du centimètre cube, offre un grand intérêt théorique, car cette quantité, entrant dans plusieurs équations de la Thermodynamique, peut servir à calculer l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les recherches expérimentales faites jusqu'ici pour effectuer cette mesure sont peu nombreuses; leur principe se rattache à celui de la méthode donnée par Gay-Lussac pour la mesure des densités de vapeur sèche. Je vais les passer rapidement en revue.

Les premières expériences, qui datent de 1860, sont dues à MM. Fairbairn et Tate (¹) et sont relatives à la vapeur d'eau. Leur procédé consiste à introduire un poids connu d'eau dans un récipient de capacité connue, ne contenant pas d'air, et à mesurer la température à laquelle l'eau est entièrement réduite en vapeur saturée. L'eau, placée dans une ampoule scellée, est introduite dans un ballon qui communique, par l'intermédiaire d'un tube manométrique, avec une enceinte où l'on produit de la

(¹) Fairbairn et Tate, *Philosophical Trans.*, 1860, et *Phil. Magazine*, t. XXI, 4e série, p. 231; 1861.

vapeur saturée en présence d'un excès d'eau. Cette enceinte enveloppe le ballon, de telle sorte que la température des deux espaces soit exactement la même. On rompt l'ampoule en élevant la température; tant que la totalité de l'eau du ballon intérieur n'est pas vaporisée, il n'existe pas de différence de niveau entre les deux colonnes de mercure du manomètre. A un instant déterminé, la vaporisation est complète; à partir de ce moment, la température continuant à s'élever, le mercure monte dans la branche manométrique en communication avec le ballon; on observe alors le thermomètre et le volume occupé par la vapeur, ce qui est possible si le tube manométrique est jaugé. Les niveaux sont lus avec une lunette, et les thermomètres plongés directement dans la vapeur sont corrigés de l'influence de la pression. Connaissant le volume occupé par la vapeur, le poids de l'eau vaporisée et la température, on calcule aisément le poids spécifique de la vapeur saturée. Les expériences ont montré que ce poids est constamment supérieur à celui qui résulterait de l'application à la vapeur sèche de la loi de Mariotte et de celle de Gay-Lussac.

La méthode si élégante et si simple de MM. Fairbairn et Tate leur permettait en outre d'étudier la dilatation de la vapeur surchauffée, car ils connaissaient la pression de la vapeur par la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre, et son volume qu'ils pouvaient évaluer en graduant à l'avance le tube manométrique en divisions d'égale capacité.

La disposition de l'appareil est favorable à la mesure du volume spécifique, car les erreurs sur l'évaluation du volume sont de même ordre que celles que l'on peut commettre sur la mesure de la température. En effet, si l'on suppose, par exemple, que le tube manométrique ait 1^{cq} de section, et si l'on appelle $2x$ la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre, produite

par une augmentation de température de $0^\circ,1$, à partir de la température t de saturation exacte, on pourra calculer x d'après la relation indiquée par les auteurs

$$H'V' = HV\left(1 + \frac{0,1}{r}\right);$$

la pression H et le volume V étant relatifs à la vapeur exactement saturée, H' et V' à l'état produit par l'élévation de température de $0^\circ,1$, sachant d'ailleurs que $H' = H_{t+0,1} - 2x$, $V' = V - x$, et remplaçant r par la valeur donnée par MM. Fairbairn et Tate. Pour $t = 70^\circ,75$ par exemple, $r = 83,33$, $H_{70,75} = 24^{cm},1$, $H_{70,85} = 24^{cm},2$, on aura approximativement

$$x = 0^{cm},036,$$

de sorte que la différence de niveau $2x$ entre les deux branches du manomètre serait environ $0^{cm},07$, quantité appréciable à coup sûr; l'erreur à craindre sur le volume ne devrait donc pas dépasser la diminution du volume spécifique résultant d'une élévation de température de $0^\circ,1$. Il y a, il est vrai, des difficultés de lecture, les rayons lumineux devant traverser une paroi de verre avant d'arriver au tube manométrique et aux thermomètres. La sensibilité indiquée ci-dessus doit donc être considérée comme un maximum.

En 1868, Herwig (¹) entreprit de mesurer à nouveau les variations du produit PV de la pression d'une masse donnée de vapeur, par son volume, lorsque cette vapeur passe de l'état de saturation à celui où on peut lui appliquer les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il fit, à température constante, varier la pression d'une masse donnée

---

(¹) Herwig, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 19; 1869.

de vapeur, et mesura les volumes occupés successivement. Les résultats qu'il obtint en opérant sur l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone sont intéressants, relativement à la variation du produit PV; mais sa méthode, en tant que méthode de détermination du volume spécifique, prête à quelques objections. Il fallait, dans ces expériences, mesurer avec précision, à une température donnée, le volume occupé par la masse du corps en expérience lorsque la saturation était exacte, c'est-à-dire au moment où, en augmentant progressivement le volume, la pression commençait à diminuer. Cette diminution de pression était le seul critérium qui permît de juger la saturation exacte. Il est important, pour se rendre compte de la valeur de la méthode, de voir si cet indice possède une sensibilité suffisante, si, pour des variations de pression appréciables, la variation de volume est négligeable; or il est facile de se convaincre qu'il n'en est pas ainsi.

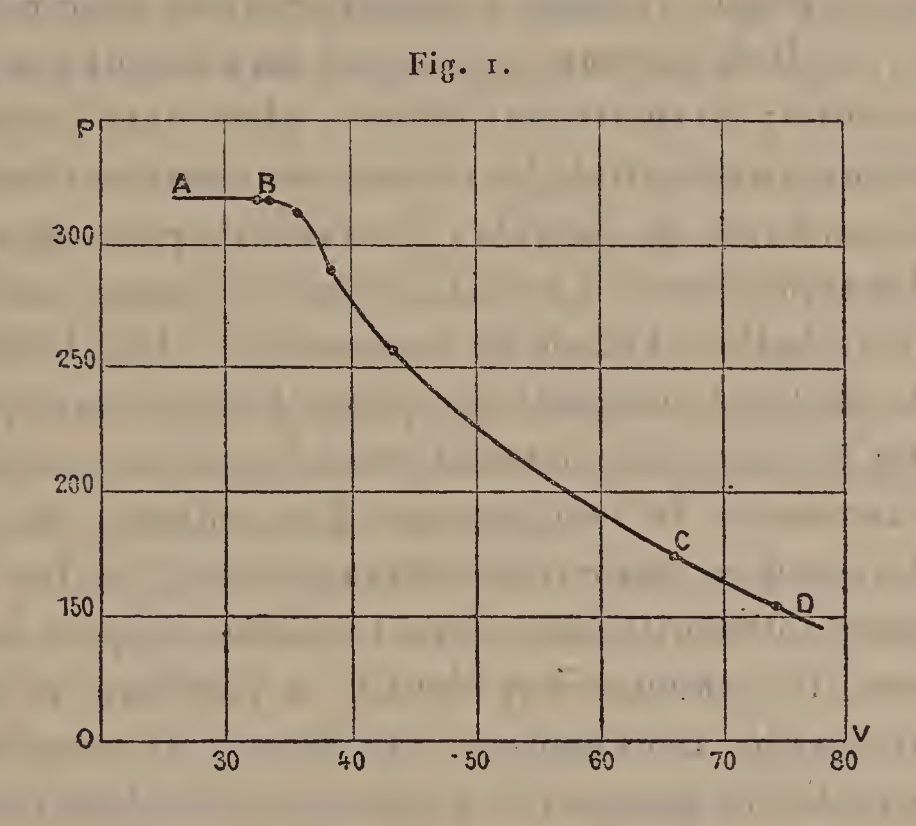
Prenant p et v comme variables représentatives de l'état du corps, construisons point par point, avec les nombres donnés par Herwig, l'isotherme correspondant pour la vapeur d'alcool, par exemple, à $t = 57°,8$:

p.	$31^{cm},581$	$31^{cm},580$	$31^{cm},163$	$28^{cm},903$	$25^{cm},713$	...	$17^{cm},306$	$15^{cm},400$
v.	$33^{cm},0$	$33^{cm},3$	$36^{cm},0$	$38^{cm},7$	$43^{cm},7$	...	$65^{cm},7$	$74^{cm},0$

La saturation exacte ayant lieu, d'après Herwig, pour $p = 31,580$, $v = 33,3$. La courbe (*fig.* 1) se compose d'une partie *rectiligne* AB parallèle à l'axe OV, correspondant à l'état de saturation, et d'une partie *hyperbolique* CD, correspondant à l'état de vapeur suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, reliées par une courbe *raccordée* en B à la partie rectiligne, de sorte que, aux environs de B, à des variations très faibles de la pression correspondent de grandes variations du volume. La valeur de V pour l'état exact de saturation sera donc mal déterminée.

En raison du peu de sensibilité de sa méthode, Herwig a été amené à chercher une loi empirique, reliant le produit PV relatif à la vapeur suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, au produit pv de la vapeur saturée; il posait $PV = pvC\sqrt{T}$, C étant une constante, T la température absolue, puis vérifiait que, pour ceux des groupes

Fig. 1.



de valeur de p, v et T qu'il regardait comme déterminés avec le plus de précision, cette relation était satisfaite, et tirait la valeur de C; il corrigeait ensuite les résultats des autres expériences avec cette formule, c'est-à-dire qu'il déterminait empiriquement la valeur du volume spécifique. Ceci revient à remplacer la courbe représentant les états de saturation exacte de la vapeur par la courbe

$$pv = \frac{PV}{C\sqrt{T}} = \frac{1}{C} P_0 V_0 \sqrt{T} = C_1 \sqrt{T};$$

ce qui ne peut être légitime que dans des limites de température assez restreintes.

En 1880, MM. Wüllner et Grotrian (1) reprirent ces mesures avec un appareil qui peut être considéré comme une combinaison de l'appareil d'Herwig et de celui de MM. Fairbairn et Tate. L'espace où ils produisaient et étudiaient la vapeur était un ensemble de trois ballons renversés dont les cols, gradués en parties d'égale longueur et d'égal volume, communiquaient avec un récipient rempli de mercure, sur lequel on exerçait une pression connue; un quatrième ballon, placé dans les mêmes conditions, contenait de la vapeur constamment saturée, grâce à un excès de liquide; il servait de point de repère dans les expériences et jouait le rôle de l'espace qui enveloppait le ballon d'étude de l'appareil de MM. Fairbairn et Tate. Enfin, l'ensemble des quatre ballons était plongé dans un bain liquide convenablement agité dont on mesurait exactement la température. Les volumes des trois premiers ballons étaient dans le rapport 1:2:4. Les poids de liquide introduits étant dans le même rapport que les volumes, la condensation devait se produire au même instant dans les trois espaces. On élevait la température et l'on réglait la pression de manière à avoir dans ces trois ballons de la vapeur sèche; la température étant maintenue constante, on comprimait très lentement cette vapeur, et le moment de l'apparition du brouillard ou de la buée sur les parois était considéré comme l'instant de la saturation exacte. Les observations faites sur les trois ballons concordèrent toujours, mais la condensation se produisait pour une pression un peu inférieure à la tension maxima de la vapeur saturée que l'on observait dans le quatrième ballon.

Tout d'abord, comme M. Wüllner le fait remarquer, si

---

(1) Wullner et Grotrian, *Wiedemann's Annalen*, t. XI, p. 545 (1880) et Wullner, *Lehrbuch der experimental Physik*, t. III, p. 705 et 758 (1885).

l'irrégularité apparente constatée lors de la condensation tient à la présence des parois, son effet variera avec le rapport de la surface du ballon au volume de celui-ci; plus ce rapport sera grand, plus la proportion de vapeur déposée sur les parois sera grande, et inversement. En opérant dans des ballons de capacité inégales, on devra trouver pour le volume spécifique de la vapeur des nombres variant dans le même sens que les capacités; or il n'en est rien.

L'influence des parois, si elle existe, doit être masquée par un phénomène beaucoup plus important. Il me semble que cette irrégularité apparente, assez considérable, puisque le rapport des pressions observées aux pressions correspondantes de la vapeur saturée a pour l'eau une valeur sensiblement constante d'environ 0,01, peut s'expliquer facilement de la manière suivante.

En considérant l'ensemble formé par les isothermes correspondant à des températures inférieures et supérieures au point critique d'un corps, M. James Thomson [1] a été conduit à penser que le passage de l'état gazeux à l'état liquide pouvait se faire d'une façon insensible, le corps restant homogène. Les isothermes représentant un pareil changement d'état n'ont pas de partie horizontale, mais sont continues et présentent une forme telle que AMNB (*fig.* 2). Partant de cette idée, plusieurs savants ont essayé diverses formules pour représenter la relation qui lierait la pression et le volume; M. Clausius [2] a proposé la suivante :

$$p = \frac{RT}{V+\alpha} + \frac{F(T)}{(V+\beta)^2},$$

R étant la constante de la loi de Mariotte, T la tempéra-

---

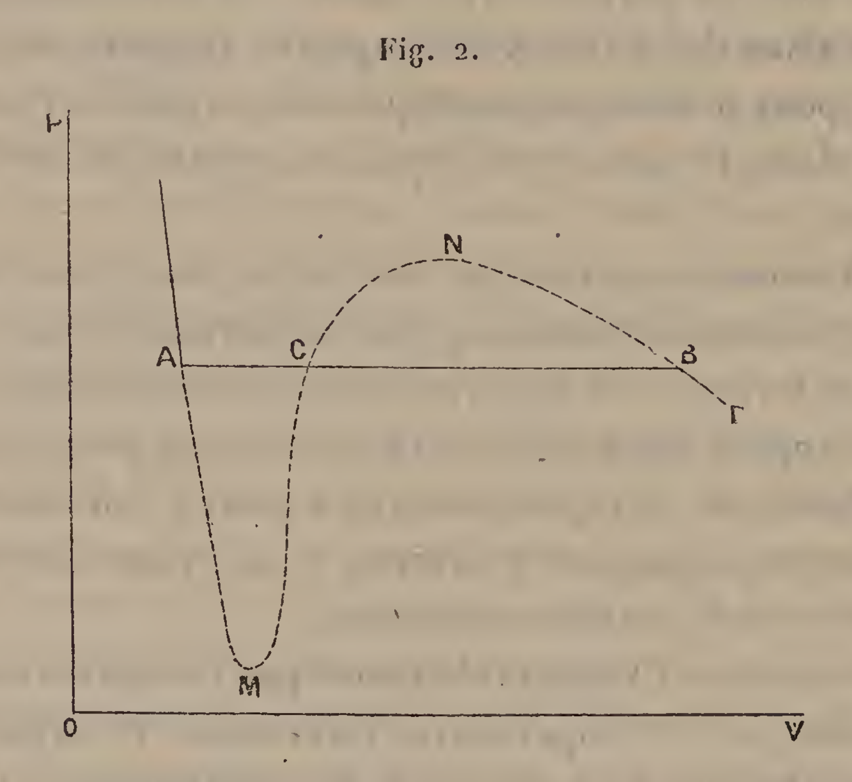
(1) J. Thomson, *Proc. of Roy. Soc. of London*, nov. 1871.

(2) Clausius, *Wiedemann's Annalen*, t. IX, p. 127; 1879.

ture absolue, α et β deux constantes spécifiques du corps.

Les nombres calculés par M. Sarrau [1], résultant de l'application de cette formule à l'acide carbonique, con-

Fig. 2.



cordent d'une manière très satisfaisante avec ceux que MM. Cailletet et Mathias [2] ont obtenus dans leurs récentes expériences sur les gaz liquéfiés.

Si, dans cette formule, on suppose T constant, l'isotherme représentée a en effet la forme indiquée par la *fig.* 2. M. Clausius a d'ailleurs fait voir que la partie horizontale, que l'on trouve en construisant l'isotherme avec les données expérimentales, doit être placée de telle sorte que les aires AMC, CNB soient égales.

Quelle est la nature du point B considéré comme appartenant à la courbe EACBD? Est-ce un *point de raccordement* ou un *point anguleux?* Si ce point était un point

---

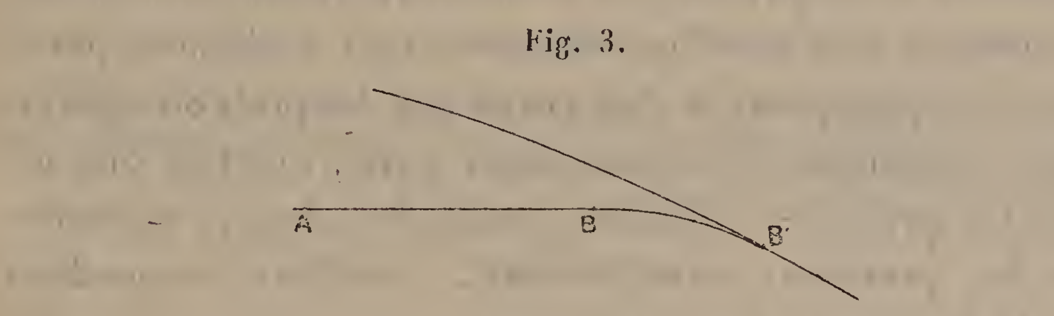
(1) Sarrau, *Comptes rendus*, t. CI, p. 941, 994 et 1145.

(2) Cailletet et Mathias, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 549; 1886.

anguleux, le volume augmentant à partir d'un point de la droite AB, la variable V s'introduirait brusquement dans l'expression de la pression, ce qui semble ne pouvoir être, $\frac{dp}{dv}$ devant être, dans ce cas, une fonction discontinue.

En présence de cette difficulté, et eu égard à l'isotherme construite avec les nombres d'Herwig, représentée *fig.* 1, il me paraît plus probable que la droite AB se raccorde avec la courbe de M. J. Thomson, comme l'indique la *fig.* 3. Il s'ensuit que le point représentatif de l'état du

Fig. 3.



corps au moment où il n'existe plus de liquide et où la vapeur est encore saturée ne se trouve pas sur la parallèle à l'axe des volumes, mais au-dessous, en B', de telle sorte que *la condensation commencera à se produire pour une tension inférieure à la tension maxima de la vapeur*. Ainsi, ce qu'ont mesuré MM. Wüllner et Grotrian, c'est le volume spécifique de la vapeur à un état particulier, volume qui ne sera pas l'inverse du poids spécifique de la vapeur saturée en présenee d'un excès de liquide.

MM. Fairbairn et Tate, ainsi qu'Herwig, mesuraient le volume spécifique alors qu'il y avait encore assez de liquide pour que la tension fût la tension maxima ; autrement dit, si MM. Wüllner et Grotrian cherchaient l'abscisse du point B', MM. Fairbairn et Tate, et Herwig, déterminaient celle du point B.

Je citerai encore les mesures du volume spécifique de la vapeur saturée du gaz chlorhydrique faites par M. Ans-

dell ([1]), et les déterminations effectuées par MM. Cailletet et Mathias ([2]) sur des gaz liquéfiés. Ces mesures ont été faites d'après le même principe que les expériences de Herwig : on détermine la masse d'un certain volume de gaz dans des conditions déterminées de température et de pression. Cette masse, réduite d'abord à l'état liquide, est vaporisée, et l'on mesure le volume au moment de la saturation exacte que l'on peut connaître, soit, comme M. Ansdell, en observant la marche d'un manomètre, soit, comme MM. Cailletet et Mathias, en attendant le moment de la disparition de la dernière goutte du liquide. Ces mesures sont très intéressantes, non seulement parce qu'elles s'appliquent à des corps sur lesquels on opérait pour la première fois, mais aussi parce qu'elles ont un degré de précision difficile à atteindre, lorsqu'on opère sous des pressions aussi élevées, insuffisant cependant pour le but que je me proposais.

De l'exposé qui précède, on peut tirer la conclusion suivante : toutes les mesures que l'on a faites ou tenté de faire du volume spécifique des vapeurs saturées, en cherchant à déterminer le volume à l'état de saturation exacte, comportent nécessairement une cause d'erreur, faible, il est vrai, mais inhérente aux méthodes elles-mêmes que l'on a employées ; pour arriver à la détermination précise du poids du centimètre cube des vapeurs saturées, il faut opérer en présence d'un excès de liquide. C'est ce que j'ai cherché à faire, et ce sont les expériences entreprises dans ce but que je vais décrire.

Ce Mémoire est divisé en deux parties : dans la première, j'expose avec détail les procédés que j'ai employés

---

([1]) Ansdell, *Proc. Roy. Society*, t. XXX, p. 117; 1879.

([2]) Cailletet et Mathias, *Journal de Physique*, *loc. cit.*, 2e série, t. V, p. 549; 1886.

pour mesurer le volume spécifique des vapeurs saturées; dans la seconde, j'applique les nombres trouvés au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur; elle contient de plus la détermination, avec une approximation connue, de la valeur numérique d'un certain nombre de grandeurs entrant dans ce calcul.

Mais, avant d'aller plus loin, qu'il me soit permis d'exprimer ici à MM. Bichat et Blondlot la profonde et respectueuse reconnaissance à laquelle ils ont droit de ma part. Ils ont bien voulu mettre à ma disposition les ressources de leur laboratoire, et si, durant plusieurs années, j'ai profité des savants conseils et de la haute expérience e M. Bichat, je suis heureux de dire que M. Blondlot m'a guidé et soutenu dans mon premier travail.

CHAPITRE I.

MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES.

J'ai employé deux méthodes pour effectuer la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées; dans toutes deux se trouve réalisée la condition dont j'ai indiqué plus haut la nécessité : la présence, lors de l'expérience, d'une quantité finie de liquide. Le poids du centimètre cube de vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique, est déterminé en isolant dans une atmosphère de vapeur saturée un certain volume, et mesurant la masse de la vapeur qui s'y trouve contenue.

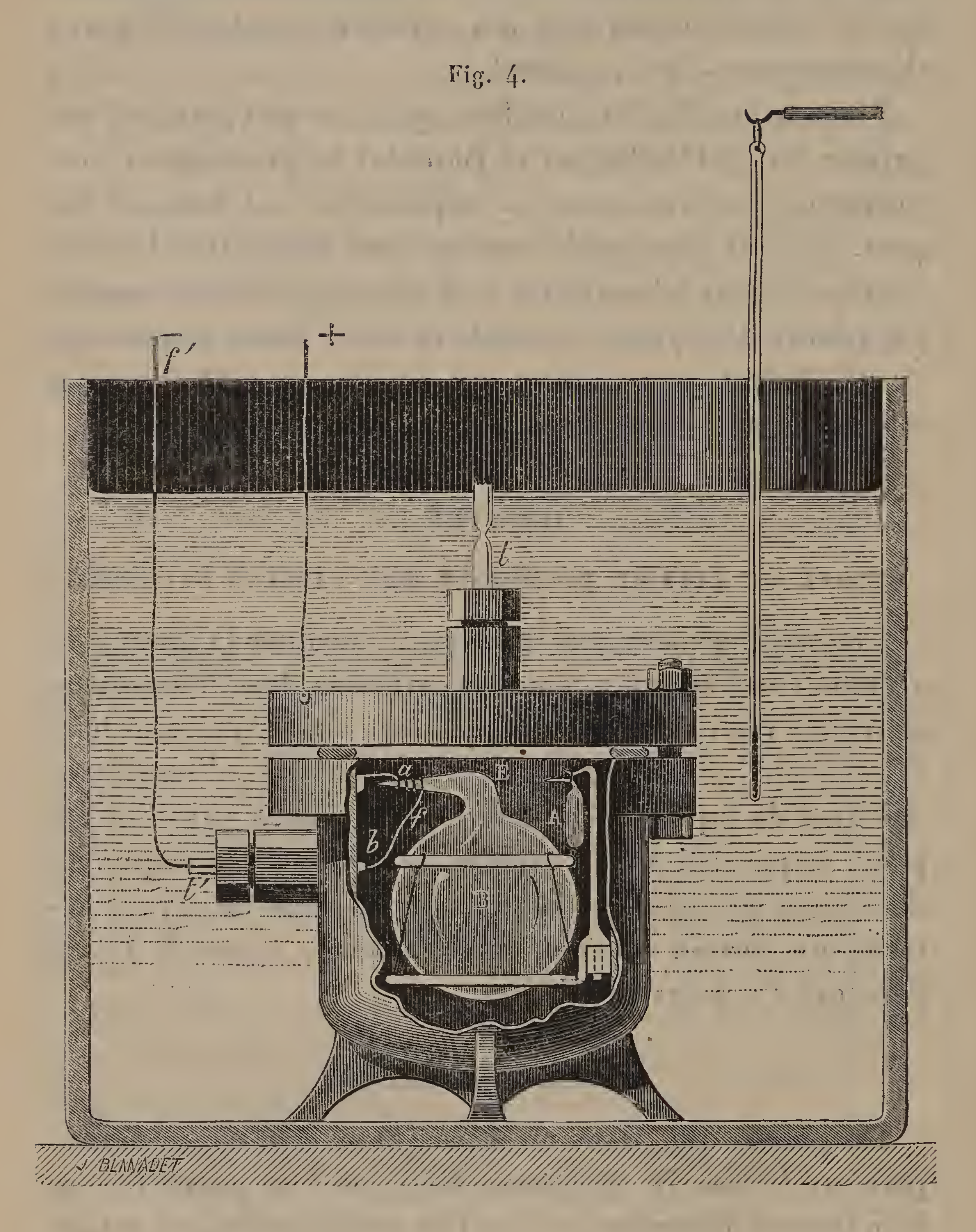
Première méthode.

Imaginons que, dans un espace E vide d'air, se trouve placé un ballon B, également vide, que l'on puisse fermer à un instant déterminé, et que l'on produise dans cet espace une atmosphère de la vapeur saturée d'un liquide à une température connue. Le ballon se remplira de vapeur saturée. Si alors on le ferme, on pourra, par des pesées, déter-

miner la masse du corps qu'il contient et en déduire le poids du centimètre cube de la vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique.

Ce plan d'expérience a été réalisé de la façon suivante :

Fig. 4.



l'espace clos où l'on produit la vapeur saturée est l'intérieur E d'une chaudière en bronze (*fig.* 4) que l'on peut fermer à l'aide d'un couvercle boulonné, et dans laquelle

on peut faire le vide par un tube en verre t qui passe au travers d'un presse-étoupes. Après avoir lavé à plusieurs reprises cette chaudière avec le liquide sur lequel on veut opérer, de façon à éliminer toute trace de liquide étranger, on y place sur un support un ballon taré plein d'air sec, pareil à ceux que l'on emploie pour prendre la densité des vapeurs d'après la méthode de Dumas; la méthode employée pour dessécher le ballon est celle que Regnault a indiquée : faire le vide à l'intérieur et laisser rentrer de l'air sec, environ une trentaine de fois. Tout à fait à l'extrémité du col du ballon que l'on a étiré en pointe fine, on a enroulé à l'avance un fil fin de platine f, dont on relie l'un des bouts à la paroi de la chaudière en a, l'autre en b à un fil de platine f' qui, traversant la paroi dans un tube de verre t', est isolé de la chaudière. A côté du ballon, on place à l'intérieur de la chaudière une ampoule A, pleine du liquide sur lequel on veut opérer. On boulonne ensuite le couvercle, et, pour assurer sans interposition de corps gras une fermeture hermétique, on place entre la chaudière et le couvercle un tore en plomb que l'on écrase en serrant les boulons. Les deux presse-étoupes destinés à laisser passer, l'un le fil de platine isolé, l'autre le tube de verre t, contiennent, soit des rondelles de liège, soit un mélange d'amiante et de talc. On dessèche l'intérieur de la chaudière en y faisant plusieurs fois le vide et laissant rentrer de l'air sec; puis, une dernière fois, on épuise l'air aussi complètement que possible, d'abord avec une machine Carré, puis avec une machine pneumatique à mercure. La raréfaction, dans les dernières expériences faites sur l'éther à basse température, était poussée jusqu'à ce que la différence de niveau entre les deux colonnes du manomètre de la machine ne fût plus que d'un demi-millimètre environ. On ferme ensuite à la lampe le tube de verre t, qui établit la communication entre la machine et la chaudière, et celle-ci, saisie à l'aide d'une griffe, est in-

troduite, selon les cas, dans un bain d'huile ou dans un bain-marie chauffé à l'avance aux environs de la température que l'on veut obtenir. Ce bain est agité constamment au moyen d'une pompe aspirante et foulante, mue mécaniquement, qui puise le liquide du bain à la partie inférieure, et le rejette au-dessus de la chaudière.

Le liquide en se dilatant fait éclater l'ampoule dans laquelle il est contenu et produit, à l'intérieur de l'appareil, de la vapeur saturée qui pénètre dans le ballon et le remplit. La durée de la chauffe est toujours supérieure à trois heures; dans une expérience elle a duré près d'un jour et demi. Un régulateur, agissant sur le débit du gaz, prévient les variations trop fortes de la température. J'ai employé dans ces expériences un régulateur à glycérine dont l'avantage est de joindre l'indépendance de la pression atmosphérique à une sensibilité suffisante; à 150° les variations, très rapides, ne dépassaient pas un quart de degré.

A la fin de l'expérience, je m'astreins à maintenir pendant vingt à trente minutes la température constante à moins de $\frac{1}{10}$ de degré près, en redoublant d'attention pour éviter les refroidissements dus aux causes extérieures. Pour fermer le ballon, on fait passer dans le fil de platine f le courant d'une petite machine de Gramme, dont un pôle est relié à la paroi de la chaudière, l'autre au fil f'. Le fil de platine f rougit, fond le verre, et la pointe se trouve fermée comme on le ferait au chalumeau.

On retire la chaudière du bain d'huile et on la laisse refroidir, puis on l'ouvre et l'on retire le ballon où une partie de la vapeur s'est condensée. On termine l'opération comme on le ferait dans une mesure de densité de vapeur sèche d'après le procédé de Dumas. Le jaugeage se fait, soit à l'eau, soit de préférence au mercure; on tient compte de l'air qui peut rester, dont le volume ne doit d'ailleurs pas excéder 4^{cc}, 200^{cc} étant la contenance moyenne des ballons employés.

Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur l'eau, le sulfure de carbone et l'éther, à diverses températures :

Nature du liquide.	Température.	Volume du ballon à 0°.	Volume spécifique de la vapeur.
	°	cc	cc
Eau	68,20	243,0	5747
	88,60	188,1	2531
	98,10	222,3	1782
	99,60	219,0	1657
	101,50	196,92	1583
	124,10	169,92	766
Sulfure de carbone	84,60	171,19	116,3
Éther	28,40	174,57	426,2
	30,00	177,98	400,0
	31,70	182,42	375,1
	31,90	182,64	373,0
	57,90	208,40	168,0
	85,50	215,50	77,77
	110,50	150,35	43,94

Je placerai ici quelques observations relatives à des particularités d'expérience.

Je n'ai pu faire sur l'eau d'expériences à des températures dépassant beaucoup 100°, car la surface du verre est fortement altérée à ces températures par la vapeur saturée; ainsi à 140°, au bout de trois heures de chauffe, l'intérieur d'un ballon a été attaqué à ce point, qu'une couche blanche et opaque de silice s'en détachait, en se fendillant, comme une pellicule épaisse d'un collodion rétractile. L'expérience faite à 124° et citée ci-dessus doit pour ce motif être considérée comme douteuse. A 101°,5, je n'ai pas observé d'attaque; l'expérience faite à cette température a duré trente-deux heures, et le verre du ballon était, à sa sortie de la chaudière, aussi transparent que lors de son introduction. Cette expérience, faite dans des conditions éminemment favorables à l'attaque du

verre, démontre qu'au-dessous de 100°, dans les expériences ordinaires qui ont duré au plus cinq heures, l'attaque a été absolument nulle.

Quand on opère sur le sulfure de carbone, la fermeture du ballon présente quelques difficultés ; en effet, ce corps se décompose au rouge, et le soufre se portant sur le platine forme un sulfure de platine fusible ; le fil se rompt, et le courant ne passant plus, le ballon reste ouvert le plus souvent.

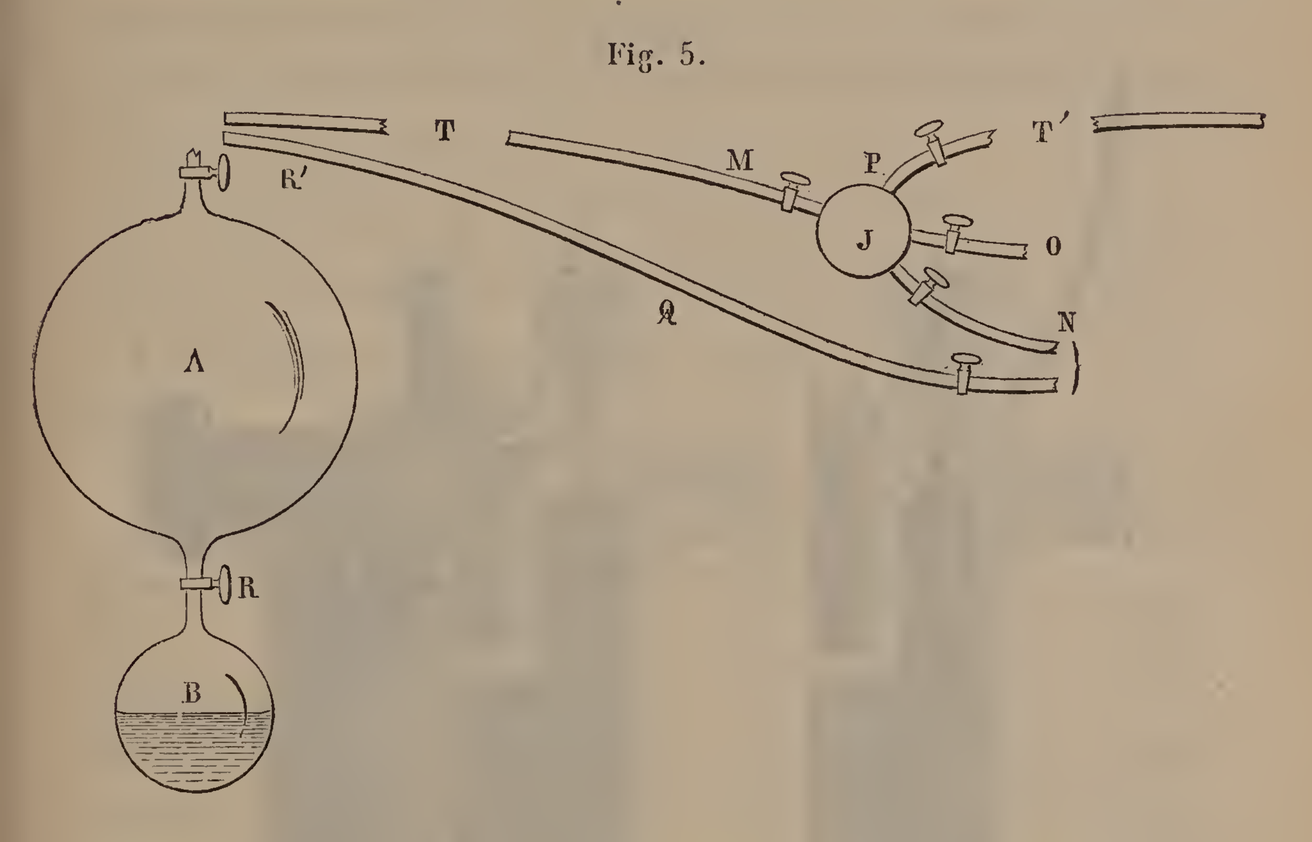
Pour l'éther, le courant doit être lancé brusquement ; la pointe du col doit être en verre mince, car il se produit rapidement sur le fil un dépôt de charbon provenant de la décomposition de l'éther à haute température, et, ce dépôt empêchant le contact du verre et du platine, le métal ne peut se souder au verre. Si la pointe est épaisse, le ballon ne se ferme pas, tandis que, si elle est en verre mince, le verre est fondu, avant que le dépôt de charbon ait pu acquérir une épaisseur notable. Cette décomposition partielle de la vapeur ne peut en rien fausser le résultat des expériences, car elle se produit en dehors du ballon, dans lequel les gaz ne peuvent pénétrer pendant le temps très court du passage du courant. Dans les premières expériences faites sur l'éther à basse température, la dilatation du liquide ne pouvait rompre l'ampoule où il était contenu ; dans ce cas, j'ouvrais cette ampoule par un procédé inverse de celui qui sert à fermer le ballon, c'est-à-dire que, à l'aide d'un courant pénétrant dans l'appareil par un second fil isolé, je fondais la pointe de cette ampoule et, le vide étant fait dans la chaudière, il se produisait sous l'influence de la pression de la vapeur du liquide un trou par lequel la vapeur s'échappait.

Deuxième méthode.

J'exposerai le principe de cette méthode à l'aide d'une expérience fictive que je vais décrire.

Supposons un récipient A (*fig.* 5) d'une capacité connue, que l'on puisse mettre en communication par le robinet R avec un réservoir B contenant du liquide, et par le robinet R′ soit avec une machine pneumatique, soit avec l'atmosphère. L'appareil étant porté à une certaine température, et le vide fait en A, si l'on ouvre R, R′ étant

Fig. 5.

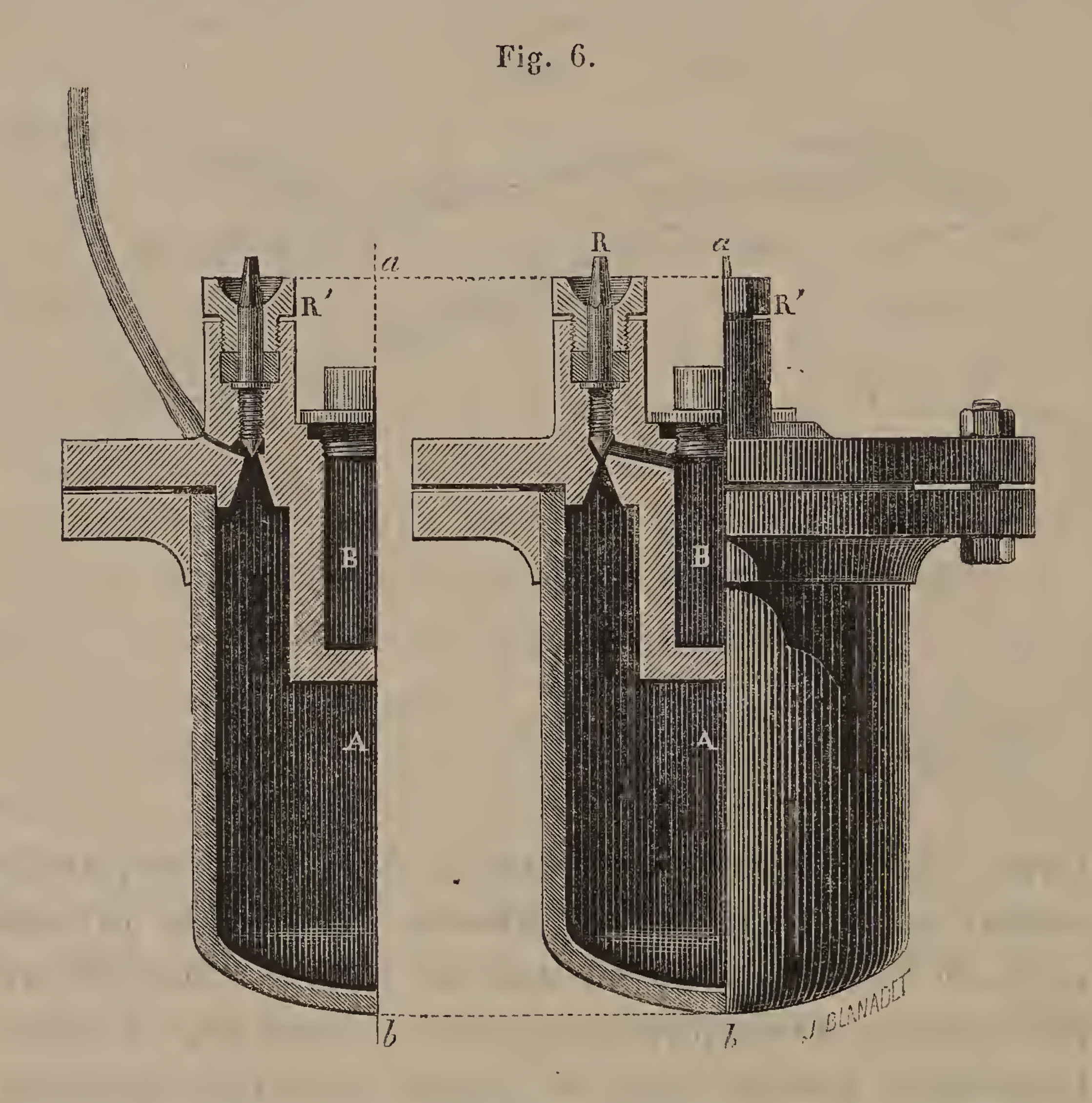


fermé, de la vapeur pénétrera en A qui se remplira de vapeur saturée, grâce à la présence du liquide qui reste en B. Si l'on ferme R, on isole un volume connu de vapeur saturée. On aspire alors par le robinet R′, à l'aide de la machine pneumatique, la vapeur à travers des tubes absorbants, placés entre le robinet et la machine. Connaissant le volume du récipient A et l'augmentation de poids des tubes absorbants, qui n'est autre que le poids de la vapeur qui occupait l'espace A, on obtiendra, en divisant l'un par l'autre, le volume spécifique de la vapeur saturée. Cette méthode se prête à la répétition, car on pourra accumuler dans les tubes absorbants la vapeur correspondant à un nombre quelconque d'opérations ; il suffira, après chaque expérience partielle, de faire à nouveau le vide

en A et de recommencer l'opération exactement de la même manière.

Pour réaliser les opérations que je viens de décrire, j'ai employé l'appareil suivant (*fig.* 6) : Une chaudière en cuivre rouge embouti, d'un peu plus de 1^{lit} de capacité, pouvant être fermée par un couvercle en bronze, constitue

Fig. 6.



l'espace A. Le réservoir B fait corps avec le couvercle et forme saillie à l'intérieur, de telle sorte que sa température est exactement celle de la chaudière; il est fermé par un bouchon à vis. Les robinets R et R', qui sont les analogues de ceux qui portent les mêmes lettres dans la figure précédente, placés sur le couvercle, sont des robinets à écrasement, et la garniture de leurs presse-étoupes est en liège passé au talc, de façon à éviter toute trace de graisse ; dans ce but aussi tous les joints sont garnis avec du

plomb. La chaudière est plongée dans un bain-marie, où elle est soutenue par une couronne, dans laquelle elle s'engage à baïonnette, pour qu'elle ne puisse tourner lorsqu'on serre les robinets. L'intérieur tout entier en a été doré, de façon à éviter sûrement une attaque du métal par la vapeur ou le liquide, en présentant une surface bien continue d'un métal homogène et peu attaquable ([1]).

Voici la façon dont était organisée une expérience sur l'éther (*fig.* 5).

D'un point de jonction central J partaient :

Un tube M sur le trajet duquel se trouvaient les tubes absorbants T ; ce tube pouvait être relié au robinet R' ;

Un tube N se rendant à la machine pneumatique à mercure ;

Un tube O se rendant à la machine Carré ;

Enfin un tube P relié par son extrémité à une série de tubes T', destinés à arrêter l'acide carbonique et la vapeur d'eau de l'atmosphère. Ces tubes comprenaient : deux barboteurs à potasse caustique, deux barboteurs à acide sulfurique, quatre grands tubes à ponce sulfurique, une colonne de potasse anhydre d'environ 30^{cm} et une colonne de même longueur d'acide phosphorique.

Un dernier tube Q permettait de mettre directement l'espace A en relation, soit avec la machine à mercure, soit avec la machine Carré, sans passer par la série des tubes T.

Les tubes absorbants que j'ai employés pour la vapeur d'éther sont, à partir de la chaudière, les suivants : de deux à quatre tubes de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur, destiné à arrêter la vapeur, un tube à chaux sodée pour absorber l'acide sulfureux qui pouvait être dégagé dans l'action de l'acide sulfurique sur l'éther, un tube

---

([1]) Cet appareil a été construit avec une grande perfection par M. Ducretet.

à ponce sulfurique précédant deux tubes à acide phosphorique destinés à servir de tubes témoins. L'un de ces tubes au moins ne doit pas varier de poids. La masse d'éther absorbée a été calculée par l'accroissement de poids de tous les tubes compris entre le robinet R′ et le premier des tubes à acide phosphorique qui n'a pas varié.

Voici, comme exemple, les résultats d'une expérience comprenant deux tubes à acide sulfurique :

Numéro du tube.	Nature de l'absorbant.	Gain.	Perte.
1.........	Acide sulfurique.	gr 2,56625	0
2.........	Id.	0,0070	0
3.........	Chaux sodée.	0,0030	0
4.........	Ponce sulfurique.	0	0
5.........	Acide phosphorique.	0	0
	Masse de l'éther absorbé....	2gr,5762	

Comme on le voit, l'éther est absorbé presque intégralement dans le premier tube à acide, du moins lorsque l'acide est neuf, ce qui était le cas de l'expérience citée; il y a d'ailleurs intérêt à changer cet acide à chaque expérience, car celui qui a déjà été employé dégage de l'acide sulfureux, perturbation qu'il est convenable d'éviter.

J'ai dit qu'avec cet appareil on pouvait employer une méthode de répétition ; toutefois, je me suis borné à l'employer une fois parce qu'une expérience simple durant environ quatre heures, le dégagement d'acide sulfureux que j'ai signalé plus haut se produit déjà à la fin de la seconde expérience, et je crois qu'il est prudent de l'éviter, malgré la présence du tube à chaux sodée.

Voici la marche de l'opération :

Je porte le bain-marie dans lequel la chaudière est placée à la température à laquelle je veux opérer, et l'y

maintiens aussi exactement que possible pendant une heure; en général les variations n'ont pas dépassé $\frac{1}{20}$ de degré. Pendant ce temps, à l'aide du tube Q, je fais le vide dans la chaudière, de telle sorte que la pression de l'air resté ne soit plus qu'environ 1^{mm} de mercure; ceci fait, je ferme le robinet R' et j'ouvre R progressivement. Je laisse la chaudière en communication avec le producteur de vapeur B environ une heure. Je ferme ensuite le robinet R et, ouvrant R', je fais, à l'aide de la machine Carré, le vide très lentement à travers les tubes absorbants. Lorsque la pression n'est plus que $3^{cm},5$ de mercure, j'interromps par le jeu des robinets la communication de l'appareil avec la pompe, et je laisse rentrer très lentement de l'air purifié à travers les tubes T'. L'équilibre établi avec l'atmosphère, je fais de nouveau le vide, toujours à $3^{cm},5$, puis je laisse rentrer de l'air, et ainsi de suite; dans les expériences que j'ai faites, il y a eu au moins quatre rentrées d'air, et par conséquent le vide a été fait cinq fois.

La quantité de vapeur laissée ainsi dans la chaudière est négligeable. Si, en effet, on admet que l'on puisse, dans un calcul approché, appliquer à la vapeur et à l'air la loi de Mariotte et la loi du mélange des gaz, les poids successifs de vapeur π, π_1, π_2, ... contenus dans la chaudière seront proportionnels aux pressions successives h, h_1, h_2, ... de cette vapeur. Le rapport de l'une de ces pressions à la précédente étant le rapport à la pression atmosphérique de la pression restant dans l'appareil lorsque l'on interrompt la communication avec la pompe, c'est-à-dire $\frac{3,5}{76}$ ou environ $\frac{1}{20}$, on aura

$$\frac{\pi_1}{\pi} = \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{\pi_3}{\pi_2} = \frac{\pi_4}{\pi_3} = \frac{1}{20} \quad \text{et} \quad \frac{\pi_4}{\pi} = \left(\frac{1}{20}\right)^4 = \frac{1}{160000},$$

quantité absolument négligeable.

Jaugeage.— La principale difficulté de ces expériences réside dans le jaugeage de la capacité A. Deux procédés ont été suivis pour l'effectuer :

1° Déterminer la masse d'eau distillée qui remplit la chaudière à 30°, température des expériences;

2° Déterminer la masse d'acide carbonique pur qui s'y trouve contenue, dans des conditions connues de température et de pression.

1° *Jaugeage à l'eau.* — On enlève le couvercle de la chaudière et l'on y introduit environ 500^{cc} d'eau distillée bouillie, puis on replace le couvercle et l'on fait bouillir l'eau très longtemps, le tube de sortie plongeant dans l'eau bouillie à l'avance, maintenue chaude. La chaudière se remplit ainsi comme un thermomètre. Au bout d'une heure environ, on porte tout l'appareil à 30°, puis on ferme les deux robinets. On démonte alors le couvercle avec précaution et l'on retire, avec une pipette, l'eau que l'on recueille dans un vase taré à l'avance. On essuie soigneusement les parois avec du papier buvard taré avec le vase, et l'on reporte le vase et le papier sur la balance. Deux opérations successives ont donné ainsi 1136^{cc},5 et 1137^{cc},13. Ce sont les plus grands nombres que j'aie obtenus. Comme les seules erreurs que l'on puisse commettre viendraient de l'existence d'une bulle d'air à l'inrieur, ou d'une perte d'eau, et seraient par suite des erreurs par défaut, ce sont les déterminations les plus grandes qu'il faut considérer comme exactes.

J'ai pris comme valeur du volume la moyenne des deux déterminations précédentes : 1136^{cc},90.

2° *Jaugeage à l'acide carbonique.* — L'acide carbonique, qui devait être complètement pur, ne pouvait être obtenu par les procédés ordinaires, qui le fournissent toujours mélangé d'air. Il était produit par la réaction d'une solution de carbonate de soude pur, privée d'air, sur de l'acide sulfurique pur étendu, privé d'air également. La

solution de carbonate de soude, contenue dans un ballon, coulait goutte à goutte par un siphon à robinet dans un grand ballon qui contenait l'acide sulfurique. Les deux extrémités du siphon étaient étirées et recourbées de façon que l'on pût faire bouillir chacune des deux liqueurs sans provoquer son désarmorçage. L'acide carbonique produit passait d'abord par un petit ballon contenant un peu d'acide sulfurique, destiné à recueillir l'eau vaporisée lorsqu'on faisait bouillir l'acide sulfurique étendu; de là, le gaz se rendait dans un barboteur à acide sulfurique et passait à travers quatre tubes à ponce sulfurique. L'appareil pouvait marcher environ dix heures sans qu'on eût besoin de renouveler les liqueurs. Tous les tubes de sortie étaient coupés au ras des bouchons, de telle sorte qu'il n'y eût aucun angle rentrant. Je me suis assuré qu'un litre d'acide carbonique ne contenait, au moment de l'expérience, qu'environ 30^{mmc} d'un gaz non absorbable par la potasse : c'était probablement de l'hydrogène venant de l'action de l'acide sulfurique sur quelques traces de matières organiques.

Je fais passer librement le gaz, pendant six à sept heures, dans la chaudière, avec une vitesse modérée; au bout de ce temps, il ne renferme, au sortir de l'appareil, que les traces de gaz étranger signalées plus haut. Je ferme alors le robinet d'arrivée et laisse quelques instants l'intérieur de l'appareil en communication avec l'atmosphère, par l'intermédiaire d'un long tube plein d'acide carbonique, puis je ferme le second robinet, et j'opère exactement comme pour une densité de vapeur.

Les tubes absorbants employés étaient quatre tubes à potasse caustique, un tube à chaux sodée, un tube à ponce sulfuriqne et les deux tubes à acide phosphorique.

Les résultats donnés par deux expériences sont les suivants :

Température.	Poids d'acide absorbé.	Volume.
30,92	$1^{gr},9930$	$1136^{cc},13$
30,90	$1^{gr},9928$	$1136^{cc},05$

Moyenne.......... $1136^{cc},09$,

valeur très voisine de celle que j'avais trouvée en opérant avec l'eau, car, la chaudière ayant été resserrée de $0^{cm},012$ ([1]), son volume avait diminué de $0^{cc},9$.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour le volume spécifique de la vapeur saturée d'éther, en opérant de 27° à 35°.

Température.	Volume spécifique.	Observations.
27,66.............	441,3	»
28,60.............	423,9	»
29,375............	410,4	»
29,72.............	405,1	»
30,02.............	399,9	Expérience double.
31,50.............	377,2	»
34,12.............	351,2	»

En rapprochant ces nombres de ceux que j'avais obtenus avec la première méthode, j'ai constaté une concordance complète. Par exemple, les deux expériences faites, l'une à 30° (première méthode), l'autre à 30°,02 (deuxième méthode), donnent, l'une 400^{cc}, l'autre $399^{cc},9$, comme valeur du volume.

Cette concordance donne la certitude presque absolue

([1]) Cette fraction de millimètre a été évaluée à l'aide de l'artifice suivant : je m'arrange toujours de façon que le couvercle soit parallèle à la tranche de la chaudière en vérifiant qu'un coin de laiton, d'angle très aigu, pénètre dans l'intervalle compris entre le couvercle et la tranche de la chaudière de la même quantité dans tous les méridiens de l'appareil. J'avais marqué avec soin l'endroit du coin qui se trouvait au ras du couvercle avant et après le serrage des boulons. C'est la différence d'épaisseur du coin en ces deux points qui, mesurée au microscope, m'a donné $0^{cm},012$ comme valeur de la correction à effectuer.

que les deux méthodes ne comportent pas d'erreurs systématiques, car les appareils sont bien différents. La vapeur se trouve dans l'un en présence d'une paroi de verre; dans l'autre, elle n'est en contact qu'avec de l'or. S'il y avait eu une action sensible de la part des parois, il est plus que probable qu'elle eût varié avec la nature même de ces parois. C'est là une justification des plus importantes des deux procédés; elle m'a permis de considérer les nombres trouvés comme exacts et de les appliquer au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur.

J'ai rappelé, au début de ce Mémoire, qu'Herwig avait pensé qu'une relation liait la densité de la vapeur sèche à la densité de la vapeur saturée; il me suffira, pour montrer dans quelles limites une pareille hypothèse est admissible, de citer les nombres déduits de mes expériences pour valeur de la constante C, entrant dans la formule qu'il indique

$$PV = CP_1V_1\sqrt{T}, \quad \text{ou} \quad \Delta_1 = C\Delta\sqrt{T},$$

où P_1, V_1, Δ_1 sont relatifs à la vapeur saturée, et P, V, Δ à la vapeur sèche :

Nature du liquide.	Température.	C.
Eau	68°,2	0,0527
	88,6	0,0525
	98,1	0,0526
	99,1	0,0528
	99,6	0,0527
	101,5	0,0526
Éther	30,0	0,0428
	57,9	0,0551
	85,5	0,0583
	110,5	0,0609

Pour la vapeur d'eau, la concordance existe suffisam-

ment; mais, pour l'éther, C varie, pour un intervalle de 80°, de près de la moitié de sa valeur à 30°.

CHAPITRE II.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

En appliquant à un mélange d'un liquide et de sa vapeur le principe de l'équivalence et le principe de Carnot, on obtient une relation que l'on peut déduire d'ailleurs de l'équation de Thomson : c'est

$$\frac{dT}{dt} L = \frac{1}{E} T(u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

Cette relation contient une variable indépendante t, la température centigrade ; quatre quantités, fonctions de cette variable, spécifiques du corps auquel on applique la relation : L la chaleur de vaporisation, u' et u les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide, p la pression ; la température absolue T, et une constante E, l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on suppose T représenté par l'expression $(273 + t)$, $\frac{dT}{dt}$ devenant l'unité, et que, considérant une valeur particulière de t, on introduise dans la relation le système des valeurs correspondantes de L, u', u et $\frac{dp}{dt}$, elle ne contiendra plus d'inconnue que E et pourra être regardée comme une équation permettant de déterminer cette quantité.

Pour un certain nombre de corps et, en particulier, pour l'eau, l'éther et le sulfure de carbone, L et $\frac{dp}{dt}$ ont été mesurés à différentes températures par Regnault et représentés empiriquement par des formules : u a été déterminé par d'autres expérimentateurs ; enfin, j'ai mesuré u' pour ces corps à quelques températures ; je pouvais donc calculer E.

Voici quelques résultats :

Nature du liquide.	Température.	Équiv. mécanique de la chaleur.	Moyenne.
Eau	68°,20	424,6	423,95
	88,60	423,3	
	98,10	424,1	
	99,60	423,9	
	101,50	423,9	
Éther	57,90	424,2	424,07
	85,50	424,0	
	110,50	424,0	
Sulfure de carbone	84,60	424,5	424,50

La concordance entre les divers nombres de ce Tableau est aussi satisfaisante que possible, si l'on songe qu'ils proviennent de données numériques obtenues par trois expérimentateurs sur des échantillons différents des corps, et que la présence d'impuretés, souvent difficiles à faire disparaître, échappant même aux réactifs chimiques, peut modifier profondément les propriétés physiques d'un corps.

Pour éviter cette cause d'erreur, je me suis proposé de déterminer sur un même échantillon du corps les quatre quantités u, $\frac{dp}{dt}$, L et u', entrant dans la relation précédente. Cherchant à obtenir la valeur la plus approchée possible de l'équivalent mécanique de la chaleur, je devais me placer dans les conditions expérimentales les meilleures pour diminuer, autant que je le pouvais, les erreurs commises dans la détermination de ces quantités. Il m'a semblé qu'aux environs de 30° il serait relativement facile de faire ces mesures sur l'éther; de plus, ce corps s'obtient et se conserve assez facilement pur; j'ai donc choisi l'éther à 30° et cherché à obtenir aussi exactement que possible la valeur des quatre constantes spécifiques u,

$\frac{dp}{dt}$, L et u', en opérant sur un seul échantillon de ce corps.

J'exposerai ici rapidement les méthodes employées et présenterai, réunie en un seul paragraphe, l'interprétation des divers résultats obtenus.

Purification de l'éther.

Deux litres d'éther, déjà rectifié, ont été mis, pendant deux mois, en présence de sodium, puis, tout dégagement de gaz ayant cessé, j'ai distillé ce liquide avec soin en présence de sodium nouvellement coupé ; j'ai recueilli ainsi environ 700^{cc} d'un liquide qui passait rigoureusement à la même température et dans lequel du sodium fraîchement coupé s'est conservé intact pendant une dizaine de jours. Au bout de ce temps, il a subi une légère altération, due sans doute à la vapeur d'eau de l'atmosphère, absorbée par l'éther anhydre pendant les manipulations nécessitées par les expériences.

Mesure du volume spécifique de l'éther liquide et du coefficient de dilatation à 30°.

La méthode employée est dérivée de la méthode du thermomètre à tige.

J'ai construit avec un tube thermométrique, dont la tige a été graduée en parties d'égale longueur, un thermomètre à mercure que j'ai comparé, de 20° à 50°, à un thermomètre étalon de Baudin, et au delà à un thermomètre que j'avais comparé lui-même à un thermomètre à air. De ces expériences, j'ai déduit la valeur en degrés de chaque division et construit une courbe, en prenant pour abscisses les nombres correspondant à chaque division du thermomètre à densité, et pour ordonnées les valeurs de ces divisions. La courbe ainsi obtenue était une droite inclinée sur l'axe des divisions ; j'ai constaté par ce procédé que le

tube était régulièrement conique. En appliquant aux résultats trouvés la méthode des moindres carrés, j'ai obtenu pour la valeur d'une division en degrés la formule

$$x = 0,6425 + (120 - n)\,0,00034,$$

n étant la division lue.

Le poids de mercure contenu dans le réservoir et la tige, jusqu'à la division 57, était $22^{gr},6090$, la pesée étant faite de façon à répondre sûrement de $0^{gr},0003$; le volume à 0° de cette partie était donc $1^{cc},67166$, les cinq premiers chiffres étant exacts, et le volume de la division 120, $0^{cc},0001997$. J'avais supposé le coefficient de dilatation du verre égal à 0,000025 ; pour m'assurer que cette valeur était convenable, j'ai pesé une colonne de mercure comprenant 50 divisions et trouvé $0^{gr},0099$, à $\frac{1}{10}$ de milligramme près, alors que ce poids, calculé d'après les données indiquées ci-dessus, aurait dû être compris entre $0^{gr},0100$ et $0^{gr},0099$. Il y avait concordance.

Ce jaugeage fait, j'ai vidé le mercure et introduit de l'éther dans le thermomètre, puis je l'ai comparé à nouveau au thermomètre étalon. De cette comparaison, j'ai déduit le coefficient de dilatation entre 29° et 31°, et trouvé

$$0,0017524.$$

Le thermomètre rempli d'éther a été pesé, puis vidé, rempli et pesé à nouveau. Les deux poids d'éther contenus étaient $1^{gr},2466$ et $1^{gr},1755$, qui donnent pour la densité les valeurs 0,7035 et 0,7025 ; la moyenne de ces déterminations, 0,7030, a été prise comme valeur de la densité. Le volume spécifique est $1^{cc},422$.

Mesure de $\frac{dp}{dt}$.

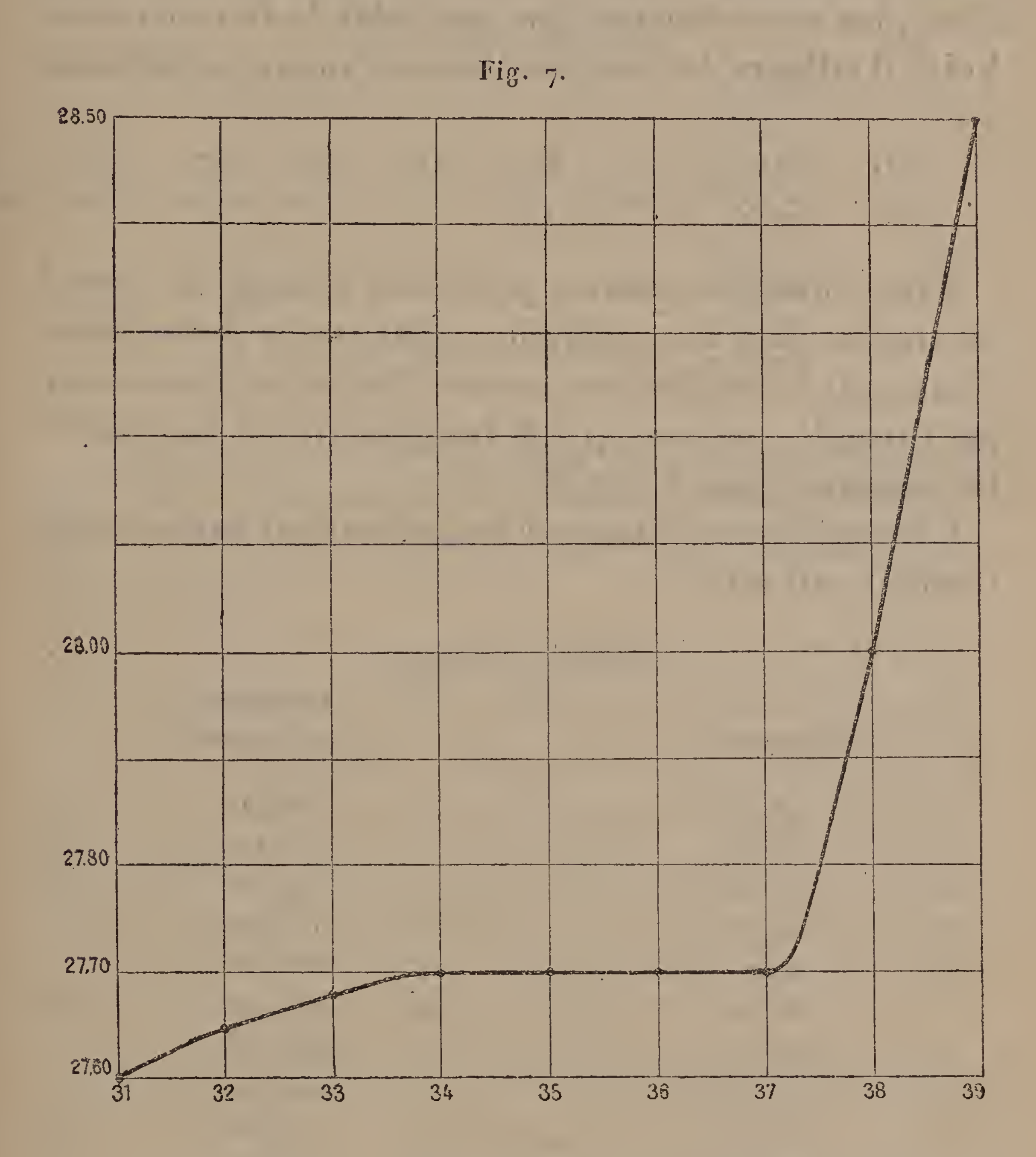
Deux méthodes ont servi à la mesure de $\frac{dp}{dt}$: 1° celle qui consiste à mesurer la tension de vapeur p à différentes

températures, à représenter empiriquement la valeur de p par une formule, et à en déduire le premier coefficient différentiel $\frac{dp}{dt}$; 2° une méthode particulière permettant d'aborder directement la détermination de $\frac{dp}{dt}$; elle sera décrite en second lieu.

Première méthode. — La méthode employée pour la mesure de la tension de vapeur est la méthode de l'ébullition. L'appareil, tout en verre, se composait d'un ballon d'environ 100^{cc}, contenant l'éther; une cloche à gaz de Gernez, destinée à faciliter et à régulariser l'ébullition, était placée dans ce ballon. Un thermomètre A, divisé en dixièmes de degré, était plongé dans la vapeur, directement au-dessus du liquide. Le col du ballon était soudé latéralement à un réfrigérant Liebig ascendant, dont l'extrémité libre communiquait avec un gros ballon d'une vingtaine de litres, placé dans un bain d'eau à température constante. Ce réservoir était relié, d'une part, au manomètre du thermomètre à air de Joly, gradué sur glace, de façon à éviter les erreurs de parallaxe sans nécessiter l'emploi d'un cathétomètre; d'autre part, par l'intermédiaire d'un tube que l'on fermait à la lampe, avec une machine destinée à raréfier le gaz. L'appareil ne comportait que deux bouchons en liège dont l'exacte obturation était assurée au moyen de mercure. Le ballon contenant l'éther plongeait à moitié dans un large bain-marie, de façon à éviter le rayonnement sur le thermomètre de la flamme qui eût été placée directement au-dessous du ballon. La température du thermomètre A dépendait de trois quantités: le rayonnement R du bain-marie sur le thermomètre; le rayonnement R' du thermomètre sur les corps extérieurs plus froids; le réchauffement ou le refroidissement du thermomètre par l'action de la vapeur dans laquelle il était plongé. Si R est inférieur à R', le refroidissement du thermomètre est compensé, du moins en

partie, par la condensation de la vapeur ; si, au contraire, R est supérieur à R′, le thermomètre ne peut se refroidir que par la convection de la vapeur, effet beaucoup moins puissant que la condensation. Pour voir comment la température du thermomètre A varie avec celle du bain-

Fig. 7.



marie, j'ai mis un thermomètre B dans ce dernier et observé simultanément les deux instruments en faisant monter de cinq minutes en cinq minutes la température du bain-marie de 1°. La courbe (*fig.* 7), obtenue en portant en abscisses les indications de B et en ordonnées celles de A, présente une partie horizontale correspondant à une va-

riation d'environ 4° de la température de B ; c'est cette température constante qui a été prise comme température d'ébullition ; la courbe, très peu inclinée avant cette région, à cause de la puissance réchauffante de la condensation, s'élève rapidement après elle ; car l'effet du rayonnement n'est plus contrebalancé que par celui de la convection. Voici, d'ailleurs, les nombres obtenus dans une expérience :

B.......	31	32	33	34	35	36	37	38	39
A	27,60	27,65	27,68	27,70	27,70	27,70	27,70	28,00	28,50

Pour toutes les mesures, je me suis arrangé de façon à me trouver dans des conditions telles que le thermomètre A marquât la température exacte d'ébullition ; dans ce cas, par exemple, de sorte que la température du bain-marie fût comprise entre 35° et 36°.

Les expériences faites avec ces précautions ont donné les résultats suivants :

Premier groupe.

Température.	Pressions (cent. de merc.).
°	cm
26,41	56,644
27,51	58,146
28,31	59,901
29,21	61,886
29,71	63,103
30,21	64,290
30,71	65,536
31,21	66,634
31,71	67,826
32,21	69,086

Deuxième groupe.

28,21	59,626
28,71	60,772
29,21	61,923
29,71	63,000
30,21	64,257

Température.	Pressions (cent. de merc.).
°	cm
30,71	65,454
31,21	66,631
31,71	67,967

Troisième groupe.

28,21	59,619
28,71	60,781
29,21	61,924
29,71	63,015
30,21	64,272
30,71	65,448
31,21	66,630
31,71	67,915

Chacun de ces groupes de mesures a été fait avec de l'éther *neuf*, et la constance des résultats, remarquable surtout dans les deux derniers, montre que l'appareil était bien desséché.

Deuxième méthode. — Cette méthode permet de déterminer séparément les deux termes du rapport $\frac{dp}{dt}$. Imaginons que l'on cherche à mesurer la tension de vapeur de l'éther à 30° avec l'appareil décrit dans l'exposé de la première méthode, et qu'il existe dans l'appareil une lente rentrée d'air, on verra graduellement la pression augmenter et la température s'élever, de telle sorte que ces deux quantités seront fonctions du temps.

Considérant un intervalle de temps infiniment petit $d\theta$, on pourra écrire

$$dp = k\,d\theta,$$
$$dt = k'\,d\theta,$$

k et k' étant les vitesses $\frac{dp}{d\theta}$ et $\frac{dt}{d\theta}$ de variation de la pression et de la température. Comme t n'est fonction que de p,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{k'}.$$

Si l'expérience montre que ces vitesses varient très lentement, on pourra, au lieu de variations infiniment petites, considérer des variations finies, mais très petites, c'est-à-dire écrire

$$(1) \qquad \Delta p = k\,\Delta\theta, \qquad \Delta t = k'\,\Delta\theta,$$

et le rapport $\frac{k}{k'}$ pourra être mesuré directement. Soit θ_1 le temps nécessaire pour que la pression augmente de $0^{cm},1$; θ_2 celui qui correspond à une élévation de température de $0^{\circ},1$; on aura

$$0,1 = k\theta_1, \qquad 0,1 = k'\theta_2,$$

d'où

$$k\theta_1 = k'\theta_2$$

et

$$\frac{k}{k'} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{dp}{dt};$$

on n'a donc à mesurer que le rapport de deux temps, quantité indépendante de la marche du chronomètre employé.

La rentrée de l'air dans l'appareil que j'ai employé se faisait par un tube capillaire, très fin. J'ai d'abord cherché comment variaient les coefficients k et k', c'est-à-dire $\frac{1}{\theta_1}$ et $\frac{1}{\theta_2}$ pour des intervalles de temps successifs, et je me suis convaincu qu'on peut, en toute rigueur, considérer k et k' comme constants et appliquer les équations (1) pour des variations considérables de pression.

Voici les résultats d'une expérience :

Manomètre (millim.)......	65	64	63	62	61	60	59	58	57
Temps (secondes).........	155	238	324	408	492	576	662	745	829
Différences..........	83	86	84	84	84	86	83	84	

Moyenne des différences..... 84,25

Thermomètre (degrés)....	29,40	29,50	29,60	29,70	29,80
Temps (secondes)........	315	518	708	904	1099
Différences........	197	196	196	195	

Moyenne des différences 196

Température moyenne....... 29,60

On voit que, pour des variations de θ_1 correspondant à une baisse maximum de 8^mm du manomètre, je me suis trouvé dans les conditions indiquées ci-dessus.

Il suffit alors d'écrire qu'à 29°,60, température moyenne observée, on a (¹)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{196}{84,25}.$$

Les indications du manomètre sont instantanées, celles du thermomètre ne le sont pas; mais, la température variant avec régularité, il doit s'établir un régime permanent, dans lequel le retard de l'instrument est constant. De plus, on est maître de la valeur de ce retard constant; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air dans l'appareil, on peut faire varier la température avec autant de lenteur qu'on le veut. Comme on n'a à constater que des variations de température, on n'aura pas à s'en préoccuper.

La méthode consiste alors à mesurer avec un chronomètre à pointage, ou tout autre appareil permettant d'enregistrer les temps, les durées nécessaires pour obtenir, d'une part, une augmentation de pression de 0^cm,1 de mercure, et, de l'autre, une élévation de température de 0°,1 : le quotient de ces deux temps donne $\frac{dp}{dt}$ exprimé en centimètres de mercure.

L'avantage de cette méthode est de n'obliger qu'à ap-

(¹) Je ne parle pas des corrections ordinaires, qu'il faut en outre effectuer.

précier le moment où une colonne mercurielle affleure une division, par conséquent de dispenser de l'évaluation toujours délicate des fractions de division; le thermomètre et le manomètre employés dans ces expériences étant gradués sur tige, cette constatation est facile. La précision est en quelque sorte illimitée; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air, on augmente les temps à observer, c'est-à-dire les deux termes du rapport $\frac{dp}{dt}$.

Voici les résultats obtenus en opérant de 29° à 31° :

Température	29,01	29,51	29,61	29,91	30,11	30,21	31,01
$\frac{dp}{dt}$ (cent. de merc.).	2,2770	2,3171	2,3252	2,3505	2,3677	2,3757	2,4422

Mesure de la chaleur de vaporisation.

La méthode employée pour mesurer la chaleur latente de vaporisation est une de celles que M. Berthelot a décrites dans son *Essai de Mécanique chimique*.

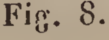
Elle consiste à mesurer l'abaissement de température produit par l'évaporation sous l'action d'un courant gazeux d'une quantité déterminée de liquide.

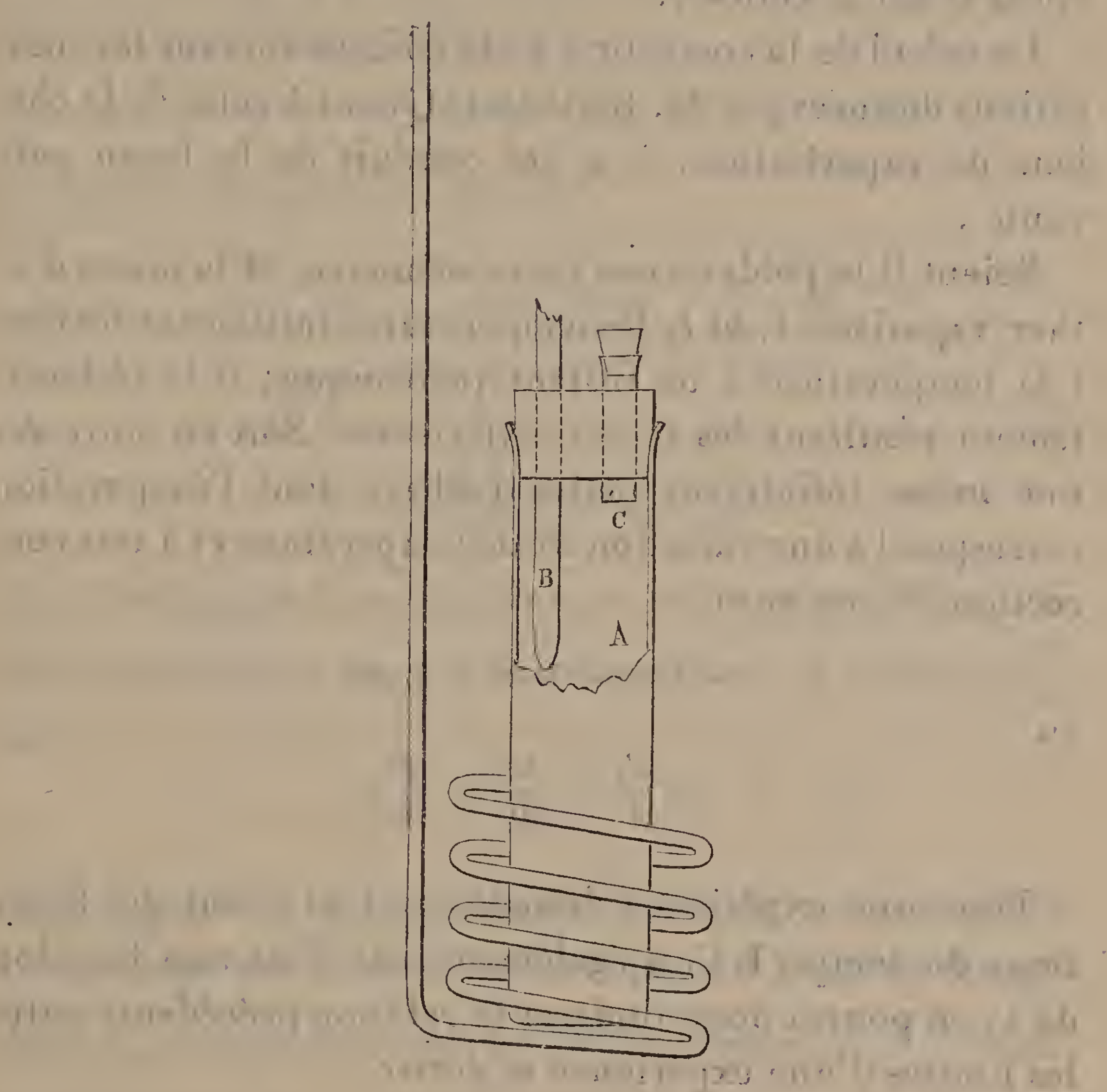
Un tube laboratoire A (*fig.* 8), en laiton mince, destiné à contenir le liquide, est placé dans le calorimètre; l'air sec qui produit l'évaporation pénètre dans l'appareil par un tube en verre B qui traverse à frottement dur un bouchon en liège fermant le tube A; il en sort environ au tiers de la hauteur du tube laboratoire par un serpentin en laiton d'environ 1^m de longueur, enroulé autour du tube A, et débouche enfin dans l'atmosphère, en dehors du calorimètre. Le bouchon porte un tube large, C, fermé lui-même par un petit bouchon.

La marche de l'opération est la suivante :

On laisse le calorimètre de trois à quatre heures dans une chambre chauffée aux environs de 30°, l'eau de l'enceinte étant maintenue à une température comprise entre

33° et 35° : dans les conditions expérimentales où j'étais placé, le réchauffement de l'eau dû à l'excès de la température de l'enceinte sur celle du calorimètre compensait à peu près le refroidissement dû à l'évaporation. Lorsque cet intervalle de trois à quatre heures est écoulé, on introduit


Fig. 8.



dans le tube laboratoire une ampoule contenant une masse connue d'éther, le tube B étant remonté. On commence à agiter l'eau du calorimètre et l'on fait passer l'air sec qui se dessèche dans des tubes à ponce sulfurique et s'échauffe à 30° par son passage à travers un serpentin en plomb maintenu à cette température. Au bout d'une demi-heure, on observe le thermomètre calorimétrique et on attend, pour commencer l'expérience, dix à quinze minutes à partir

du moment où l'état de régime permanent est établi.

On débouche alors le tube C, et l'on brise l'ampoule avec une tige de fer effilée, on referme aussitôt et on observe le thermomètre de minute en minute pendant un quart d'heure environ, temps que dure l'opération; on continue à noter la marche de l'instrument quinze minutes après la fin de celle-ci.

Le calcul de la correction a été effectué suivant les indications données par M. Berthelot. Quant à celui de la chaleur de vaporisation, il a été conduit de la façon suivante :

Soient Π le poids en eau du calorimètre, M la masse d'éther vaporisée, t_1 et t_2 les températures initiales et finales, t la température à un instant quelconque; Θ le réchauffement résultant des actions extérieures. Soit en outre dm une masse infiniment petite d'éther, dont l'évaporation correspond à une variation dt de température et à une correction $d\theta$; on aura

$$-\Pi\,dt - \Pi\,d\theta = L\,dm$$

ou

$$-\frac{dt}{L} = \frac{dm}{\Pi} + \frac{d\theta}{L}.$$

Pour une expérience donnée, m, t et θ sont des fonctions du temps, L l'est également, car c'est une fonction de t; on pourra donc intégrer la relation précédente entre les limites d'une expérience et écrire

$$-\int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{L} = \frac{\int_0^M dm}{\Pi} + \frac{\int_0^\Theta d\theta}{L_1},$$

en remplaçant dans le second terme du second membre L par sa valeur moyenne L_1 pendant l'expérience, approximation permise, ce terme étant une correction.

Dans le premier membre on ne connaît pas la relation

qui lie L à t; mais Regnault a montré que, pour l'éther, cette quantité peut être représentée par la formule

$$L = 94,00 - 0,07901\,t - 0,0008514\,t^2.$$

On peut admettre, avec une approximation qui paraîtra suffisante, si l'on considère la petitesse du coefficient du terme en t^2, que, pour un intervalle de 4 à 6 degrés, aux environs de 30°, on peut poser

$$L = a + bt,$$

et dès lors l'expression devient

$$-\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{a+bt} = \frac{\int_0^M dm}{\Pi} + \frac{\int_0^\Theta d\theta}{L_1}$$

ou

$$\frac{1}{b} L \left(\frac{a+bt_1}{a+bt_2}\right) = \frac{M}{\Pi} + \frac{\Theta}{L_1}.$$

En développant le logarithme en série suivant les puissances croissantes de $\frac{b}{a}$ et s'arrêtant après le terme en $\frac{b^2}{a^2}$, on a

$$\frac{1}{a}(t_1 - t_2)\left[1 - \frac{1}{2}\frac{b}{a}(t_2 + t_1)\right] = \frac{P}{\Pi} + \frac{\Theta}{L_1}.$$

En groupant les expériences deux à deux, on aura autant de systèmes de deux équations que de groupes d'expériences, et autant de valeurs des quantités a et $\frac{b}{a}$, c'est-à-dire de a et b.

Voici les résultats obtenus :

Numéros des groupes.	a.	$-\frac{b}{a}$.	$-b$.
1	95,035	0,0013521	0,1285
2	95,200	0,0013655	0,1300
3	95,285	0,0013749	0,1310
4	95,360	0,0013528	0,1290
5	95,066	0,0013695	0,1302

Interprétation des résultats.

Avant d'exposer la manière dont j'ai interprété les résultats obtenus, je crois utile de rappeler brièvement les principes de la théorie des erreurs sur lesquels je me suis appuyé.

Lorsque, par une suite de mesures dépourvues d'erreurs systématiques, on a obtenu différentes valeurs d'une quantité fonction d'une variable, il est souvent intéressant de représenter cette quantité par une fonction empirique de cette variable, de la forme $A + Bx + Cx^2$, par exemple.

On détermine les coefficients A, B, C de telle sorte que la somme des carrés des résidus ε, calculés d'après les m relations

$$\varepsilon_1 = N_1 - (A + Bx_1 + Cx_1^2)$$
$$\varepsilon_2 = N_2 - (A + Bx_2 + Cx_2^2)$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$

soit un minimum ($N_1, N_2, \ldots$ étant les résultats des expériences.)

L'erreur moyenne d'une détermination est

$$\sqrt{\frac{\Sigma(\varepsilon^2)}{m}},$$

et l'erreur probable, qui en est environ les deux tiers,

$$\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\Sigma(\varepsilon^2)}{m}}.$$

Si l'on a une quantité M, fonction de plusieurs autres

$$M = F(P, Q, R, \ldots),$$

et si p, q, r représentent les erreurs moyennes de P, Q, R, l'erreur moyenne de M sera

$$\sqrt{\left(\frac{dM}{dP}p\right)^2 + \left(\frac{dM}{dQ}q\right)^2 + \left(\frac{dM}{dR}r\right)^2 + \ldots},$$

l'erreur probable étant encore les deux tiers de l'erreur moyenne.

Je vais passer en revue les différentes déterminations effectuées en indiquant pour chacune les formules calculées et les erreurs moyennes respectives de chacune de ces déterminations.

Valeur de u.

Les deux valeurs 0,7035 et 0,7025 ont été trouvées pour la densité d de l'éther à 30°; la moyenne est 0,7030, l'erreur moyenne étant 0,0005.

La valeur 0,7038, trouvée par Isidore Pierre, leur est un peu supérieure, sans cependant s'en écarter beaucoup.

Le volume spécifique u est $\frac{1}{d} = \frac{1}{0,703} = 1^{cc},422$, et l'erreur moyenne

$$\delta u = \frac{\delta d}{d^2} = 0,001.$$

Le coefficient de dilatation, que j'ai trouvé égal à 0,0017524, est intermédiaire entre les nombres suivants donnés par différents expérimentateurs :

0,0017531 (Is. Pierre),
0,0017668 (Kopp),
0,0017421 (Hirn).

J'ai pris comme valeur de u, τ étant l'excès sur 30° de la température exprimée en degrés,

$$u = 1^{cc},422 + 1,422 \times 0,00175\tau,$$

ou

$$u = 1^{cc},422 + 0,00249\tau \quad \text{(erreur moyenne 0,001).}$$

Valeur de $\frac{dp}{dt}$.

Première méthode. — J'ai posé

$$p = A + B\tau + C\tau^2,$$

et calculé A, B, C par la méthode des moindres carrés à l'aide de chacun des trois groupes de mesures effectuées, indiqués page 32.

J'ai trouvé ainsi :

	A.	B.	C.
	cm		
Premier groupe	63,722	2,3593	0,04
Deuxième groupe ...	63,684	2,3599	0,04
Troisième groupe ...	»	2,3587	0,04
Moyenne	»	2,3593	0,04

L'erreur moyenne sur B a été trouvée égale à 0,0005. Les valeurs indiquées par Regnault sont

$$A = 63,5035, \qquad B = 2,3548.$$

L'écart sur la valeur de B est, on le voit, très faible.

Deuxième méthode. — En posant

$$\frac{dp}{dt} = B' + C'\tau,$$

j'ai trouvé

$$B' = 2,3584,$$
$$C' = 0,0834.$$

Calculant l'erreur moyenne des déterminations, on trouve

$$0,0005.$$

La valeur de C' est, comme elle doit être, le double de la valeur de C.

La valeur prise pour $\frac{dp}{dt}$ est, en centimètres de mercure,

$$\frac{dp}{dt} = 2,3584 + 0,0834\tau$$

ou, en grammes par centimètre carré,

$$\frac{dp}{dt} = 32,0648 + 1,1359\tau \quad \text{(erreur moyenne 0,007).}$$

Valeur de L.

En introduisant τ dans la formule

$$L = a + bt,$$

on a la relation

$$L = a' + b\tau \quad (a' = a + 30b).$$

Les valeurs de a' ainsi déterminées sont :

	a'.	b.
Premier groupe........	91,18	—0,1285
Deuxième groupe......	91,30	—0,1300
Troisième groupe......	91,35	—0,1310
Quatrième groupe......	91,49	—0,1290
Cinquième groupe......	91,16	—0,1302

Le calcul fait a donné pour a' et b les valeurs

$$a' = 91,29. \qquad b = -0,1297,$$

l'erreur moyenne étant 0,12.

La formule à laquelle je me suis arrêté est

(1) $$L = 91,29 - 0,1297\,\tau.$$

Regnault indique

$$L = 94,00 - 0,07901\,t - 0,0008514\,t^2,$$

qui correspond, pour une formule en τ, à

(2) $$L = 91,395 - 0,13109\,\tau - 0,0008514\,\tau^2;$$

eu égard à la valeur de l'erreur moyenne 0,12, ces deux formules peuvent être considérées comme concordantes.

Valeur de u'.

Les deux méthodes employées étant suffisamment concordantes, les résultats trouvés par l'application de cha-

cune d'elles ont été employés sans distinction d'origine pour obtenir la valeur de u'.

J'ai donc basé le calcul sur les résultats de la première méthode obtenus aux températures

$$28^\circ,4,\quad 30^\circ,0,\quad 31^\circ,7,\quad 31^\circ,9,$$

et sur ceux de la seconde correspondant à

$$28^\circ,60,\quad 29^\circ,375,\quad 29^\circ,72,\quad 30^\circ,02\quad \text{et}\quad 31^\circ,50.$$

Les deux autres résultats obtenus dans cette dernière série, l'un à 27°,66, l'autre à 34°,12, ont dû être laissés de côté comme s'écartant trop de la température de 30°. Il aurait fallu employer une formule en τ^3 pour pouvoir les représenter.

La formule obtenue est la suivante :

$$u' = 400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2.$$

Voici un Tableau comparatif des nombres résultant de l'expérience et du calcul. Les nombres en caractères gras ont été obtenus par la première méthode.

Température.	Trouvé.	Calculé.	Différence.
28,40.......	**426,20**	426,08	+ **0,1**
28,60.......	423,90	423,51	+ 0,4
29,375......	410,40	410,48	— 0,1
22,720......	405,10	404,87	+ 0,2
30,00.......	**400,00**	400,42	— **0,4**
30,02.......	399,9	400,11	— 0,2
31,50.......	377,20	377,02	+ 0,2
31,70.......	**375,10**	375,22	— **0,1**
31,90.......	**373,0**	372,56	+ **0,4**

L'erreur moyenne est 0,28.

Valeur de E.

Il ne reste plus qu'à introduire dans la formule

$$E = \frac{T(u' - u)\dfrac{dp}{dt}}{L}$$

les résultats précédents pour obtenir la valeur de E, qui sera exprimée en grammes-centimètres, correspondant par conséquent à une petite calorie. Si l'on fait $\tau = 0$ dans les formules précédentes,

$$E = \frac{303(400,42 - 1,42)\,32,0648}{91,29} = 42463.$$

L'erreur moyenne sur la valeur de E est environ 0,5 : l'erreur probable serait par conséquent 0,34.

Si dans la relation on introduit les formules elles-mêmes qui représentent, en fonction de τ, u, u', $\dfrac{dp}{dt}$ et L, on obtient, pour représenter E, une fonction de τ

$$E = \frac{(303+\tau)(400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2 - 1,42 - 0,0025\tau)(32,0648 + 1,1359\tau)}{91,29 - 0,1297\tau}.$$

J'ai calculé les valeurs de cette fonction pour quelques valeurs de τ et constaté qu'elle varie très lentement.

Valeur de τ.	Valeur de E.
— 1,0	42429
— 0,2	42458
— 0,1	42461
0,0	42463
+ 0,1	42467
+ 0,2	42470
+ 1,0	42493

C'est là, je crois, une vérification importante du résultat final. Il est évident que l'on ne peut trouver pour E une quantité indépendante de τ; mais la variation est ici

assez faible; car elle est sensiblement représentée par

$$E = 42463 + 30\,\tau.$$

De $\tau = -0,2$ à $\tau = 0,2$ elle n'est que de 12, alors que l'erreur probable d'une détermination est 34.

En résumé, la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur trouvée en dernier lieu, très voisine des nombres indiqués page 27, déduits des expériences sur l'eau, est, en kilogrammètres,

$$424,63$$

avec une erreur probable de 0,34.

RECHERCHES SUR LE VANADIUM;

Par M. Alfred DITTE.

PREMIER MÉMOIRE.

Le rang que le vanadium doit occuper dans la classification des corps simples n'est pas encore déterminé d'une manière certaine. Berzélius ([1]), confondant un oxyde ou un azoture avec le métal lui-même, avait été conduit à rapprocher les composés du vanadium de ceux du tungstène et du molybdène; Roscoë ([2]), à la suite du beau travail dans lequel il démontra que le vanadium de Berzélius était un oxyde, fut amené à placer ce métal au voisinage du phosphore et de l'arsenic.

Le vanadium se trouve presque toujours associé au phosphore dans ses minerais; certains composés naturels, la *vanadinite*, par exemple, sont isomorphes avec

([1]) Berzélius, *Pogg. Annalen*, XXII, 1.
([2]) Roscoë, *Proceed. Roy. Soc.*, XVI, 223.

les combinaisons analogues du phosphore et de l'arsenic, la *pyromorphite* et le *mimétèse* (chlorovanadate, chlorophosphate, chloroarséniate de plomb). La substitution de l'acide vanadique aux acides phosphorique et arsénique, dans le groupe des *apatites* et des *wagnérites,* constitue entre les trois corps simples une analogie très sérieuse; enfin certains vanadates sont, eux aussi, isomorphes avec les phosphates et arséniates correspondants. Mais ici beaucoup de vanadates métalliques sont mal connus et n'ont été obtenus qu'à l'état de poudres cristallines ou de précipités amorphes; d'autres, mieux cristallisés, n'ont pas donné les mêmes résultats aux chimistes qui les ont analysés, et qui ne sont pas toujours d'accord, même sur les circonstances dans lesquelles ils se produisent; d'autres enfin sont indiqués comme présentant des formules compliquées peu vraisemblables. Les analogies constatées entre les vanadates et les phosphates ne se rapportent en réalité qu'à un très petit nombre de ces sels.

D'autre part, les composés du vanadium qui dérivent des oxydes autres que l'acide vanadique ont été encore peu étudiés, et, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut guère songer à établir une comparaison sérieuse entre eux et les composés qui dérivent des oxydes inférieurs de l'arsenic et du phosphore. On ne connaît, parmi ces derniers, rien d'analogue à l'oxyde VO^2, qui semble jouer, dans un certain nombre de circonstances, le rôle d'un véritable radical, comme le fait le protoxyde d'uranium.

En reprenant une étude systématique des combinaisons du vanadium, j'ai espéré apporter un certain nombre de faits nouveaux susceptibles peut-être de contribuer à jeter un certain jour sur la question. Nous examinerons successivement les divers oxydes considérés comme types, en groupant autour d'eux les composés qui s'y rattachent; cette étude une fois achevée, nous rechercherons s'il est

possible d'en tirer quelque conclusion bien fondée, relativement à la place qu'il conviendrait d'assigner au vanadium.

ACIDE VANADIQUE.

I. — Propriétés générales de l'acide vanadique.

1. Lorsqu'on chauffe du vanadate d'ammoniaque dans un creuset en platine fermé, l'acide vanadique est réduit par les gaz qui se dégagent et l'on obtient comme produit définitif une poudre de couleur foncée qui n'est pas homogène; elle est bleuâtre à la surface, vert foncé dans les parties profondes. C'est un mélange à proportions variables des oxydes VO^4 et VO^3, dans lequel ce dernier domine de beaucoup. Cette matière est oxydée à froid par l'acide nitrique; à chaud, la réaction est beaucoup plus énergique, et, si l'on évapore doucement le mélange à sec jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'aucune espèce, puis qu'on calcine légèrement, il reste comme résidu une substance jaune rougeâtre, ocreuse, qui est de l'acide vanadique anhydre et pur.

Il faut opérer cependant sur peu de matière si l'on veut obtenir de l'acide vanadique exempt d'oxydes inférieurs; si l'on chauffe une quantité un peu notable de vanadate d'ammoniaque, on obtient, au lieu d'une poudre impalpable, un résidu contenant des portions agglomérées en petits grains fort durs. Quel que soit le soin que l'on ait mis à les pulvériser, il reste des portions qui, lors du traitement par l'acide nitrique, ne sont attaquées que superficiellement; même après plusieurs traitements par cet acide, l'oxydation demeure incomplète, et l'acide vanadique contient des oxydes inférieurs du vanadium.

L'acide vanadique ocreux et anhydre abandonné au contact de l'air, à la température ordinaire, se modifie et change de couleur; la nuance jaune disparaît peu à peu, la teinte rouge s'accentue et, après quelques jours, on n'a

plus qu'une poudre rouge pourpre foncé, d'un aspect velouté, qui dès lors ne se modifie plus. L'acide anhydre a absorbé graduellement l'humidité atmosphérique : il s'est changé d'abord en un hydrate VO^5, HO, puis en un autre renfermant 2HO. Ce dernier, placé pendant quelques jours sous une cloche contenant de l'eau et à des températures comprises entre 19° et 22°, absorbe une nouvelle quantité de vapeur et devient une poudre molle, s'écrasant sous le doigt, et dont la composition répond à la formule $VO^5, 8HO$; enfin cet hydrate, exposé à l'air à la température ordinaire, perd de l'eau et sa composition rétrograde jusqu'à la formule $VO^5, 2HO$.

On le voit, l'acide anhydre, préparé comme on l'a dit plus haut, absorbe, quand on le met en contact à 20° environ avec de l'air chargé de vapeur d'eau, des quantités variables d'humidité; la composition des hydrates qui se produisent dans ces circonstances change avec la pression de la vapeur d'eau qui se trouve dans l'atmosphère, et aussi avec la température à laquelle l'opération a lieu.

Quand on met l'acide ocreux anhydre ou ses hydrates rouges en contact avec une petite quantité d'eau froide, ils se transforment immédiatement en une pâte visqueuse, presque gélatineuse, qui se dissout en entier dans une plus grande quantité d'eau froide, et mieux encore à chaud; la liqueur est limpide, rouge de sang foncé; saturée à 20°, elle contient par litre 8^{gr} environ d'acide vanadique anhydre.

Cette solution rouge ne se trouble pas quand on la fait bouillir ni quand on lui ajoute de l'alcool froid. Quelques gouttes d'acide nitrique y déterminent la formation d'un volumineux précipité floconneux rougeâtre, qui se dissout dans un excès d'acide nitrique, en donnant une dissolution jaune-paille; celle-ci, évaporée dans le vide au-dessus de fragments de potasse, se dessèche en une masse rouge, veloutée, d'acide vanadique hydraté, très soluble

dans l'eau, en reproduisant une liqueur rouge foncé identique à la solution primitive.

2. Tout l'acide vanadique se précipite quand on ajoute à la liqueur rouge un excès d'une solution froide et saturée de chlorure de potassium; il se dépose des flocons couleur de rouille, dont l'aspect ne change pas quand on porte le mélange à l'ébullition. Le précipité peut être lavé par décantation sans subir de modification, et l'eau de lavage reste incolore tant qu'elle contient du chlorure de potassium; mais elle prend une teinte jaune clair dès qu'elle est exempte de chlorure ou qu'elle n'en retient plus que des traces; en même temps, la couleur ocreuse du précipité se change en une nuance orangée, voisine de celle que possède le sulfure d'antimoine précipité. Le dépôt se rassemble difficilement dans l'eau pure, et la liqueur est encore trouble après quarante-huit heures de repos; une fois filtrée, elle constitue un liquide limpide, non plus rouge foncé, mais offrant la teinte jaune d'une solution concentrée de chromate neutre de potasse.

Si l'on verse quelques gouttes d'acide nitrique dans une dissolution saturée à froid de vanadate d'ammoniaque, on observe tout d'abord la formation d'un trouble rouge, mais il disparaît quand on ajoute une plus grande quantité d'acide, et l'on obtient finalement une liqueur rouge groseille peu foncée. Quand on la chauffe, elle commence à se troubler lorsque la température devient voisine de 80°, et le dépôt rouge qui se forme augmente rapidement; il est complet quand le liquide bout, et il reste en suspension dans une liqueur faiblement colorée en jaune orangé.

L'acide vanadique ainsi précipité, débarrassé de toute trace d'acide nitrique par un lavage prolongé à l'eau froide, puis séché à l'air libre, laisse une poudre rouge dont la composition correspond encore à la formule $VO^5, 2HO$; il a tout à fait l'aspect de l'hydrate isomère examiné plus haut, mais il n'en possède pas les propriè-

tés. En effet, il n'éprouve aucune modification quand on le met en contact avec de l'eau, il s'y dissout peu, même à 100°, et donne alors la solution jaune d'or qui, lorsqu'elle est saturée, ne contient par litre que 500^{mgr} environ d'acide vanadique anhydre.

Quand, au lieu de traiter par l'acide nitrique le produit de la calcination du vanadate d'ammoniaque en vase clos, on le soumet pendant quelques heures à l'action d'un courant d'air sec porté à 440°, il se change en une poudre jaune clair légèrement verdâtre, qui est de l'acide vanadique pur; c'est une seconde variété d'acide anhydre correspondant aux hydrates peu solubles, et qu'on peut obtenir aussi en chassant l'eau de ces hydrates à 440° ou à 350°. Cette variété d'acide anhydre se dissout dans l'eau chaude en donnant la solution jaune; elle n'attire pas l'humidité atmosphérique.

3. Si la calcination du vanadate d'ammoniaque s'opère non plus en vase clos, mais au contact de l'air, le produit que l'on obtient fond peu à peu si l'on n'opère que sur une petite quantité de vanadate, et donne un liquide opaque rouge foncé; celui-ci se solidifie, par refroidissement, en une masse radiée ou en belles aiguilles bleuâtres qu'on regarde ordinairement comme de l'acide vanadique pur : il n'en est rien.

Dans cette calcination, il se forme, en effet, des oxydes inférieurs du vanadium, qui peu à peu absorbent de l'oxygène de l'air; mais la matière fondue, formée en majeure partie d'acide vanadique, contient en outre une combinaison à équivalents égaux de cet acide avec l'oxyde immédiatement inférieur VO^4. Or ce composé, difficilement oxydable, surtout dans un bain d'acide vanadique fondu, qui est peu perméable à l'oxygène, demeure toujours en quantité plus ou moins grande dans l'acide obtenu par la calcination du vanadate d'ammoniaque et lui donne une teinte bleu d'acier toute particulière.

En oxydant, par l'acide nitrique en excès, le mélange d'oxydes inférieurs provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque en vase clos, puis fondant le résidu après évaporation à sec, on obtient de l'acide vanadique pur si l'on a opéré sur une petite quantité de vanadate d'ammoniaque; on obtient le même acide en fondant celui qui provient de la décomposition d'une solution de vanadate ammoniacal par l'acide nitrique. Par refroidissement, il cristallise en belles aiguilles d'un éclat gras et d'une teinte rouge brun foncé; les aiguilles minces sont transparentes et laissent passer une lumière brun rouge; laissé en contact avec de l'eau pendant plusieurs mois, cet acide ne s'y combine pas; il s'y dissout à peine, même à 100°, et la dissolution faiblement teintée de jaune qui se produit ainsi ne renferme par litre que 50^{mgr} d'acide vanadique anhydre.

L'acide vanadique anhydre se présente donc sous trois modifications isomériques que l'on peut rapprocher des trois états de l'acide phosphorique anhydre découverts par MM. Hautefeuille et Perrey (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 33):

1° Acide rouge ocreux attirant l'humidité de l'air en donnant des hydrates rouge foncé solubles dans l'eau; la dissolution aqueuse est rouge de sang; elle précipite par les acides et les sels, et renferme par litre 8^{gr} d'acide vanadique anhydre.

2° Acide jaune n'attirant pas l'humidité de l'air; cette variété correspond à des hydrates rouges peu solubles dans l'eau, et donnant avec elle une solution jaune clair que les acides et les sels ne modifient pas; cette solution renferme par litre 500^{mgr} environ d'acide vanadique anhydre.

3° Acide cristallisé obtenu en fondant les deux autres variétés; il ne se combine pas avec l'eau, et ce liquide n'en retient dans un litre que 50^{mgr} environ.

Action de quelques réducteurs sur l'acide vanadique.

— Cet acide, soumis à température élevée à l'action de diverses substances réductrices, peut, suivant les circontances, perdre une quantité plus ou moins grande d'oxygène.

1° *Action de l'hydrogène.* — Quand on fait agir ce gaz sur l'acide jaune verdâtre pulvérulent qui provient de la calcination ménagée d'un hydrate d'acide vanadique, les choses se passent différemment, suivant la température à laquelle on opère; à 100° dans la vapeur d'eau bouillante, aucune action ne se manifeste, même au bout de plusieurs heures; à 440° la réduction est lente : l'acide vanadique devient d'abord bleu en perdant un équivalent d'oxygène et devenant acide hypovanadique qui est réduit à son tour; finalement on obtient une poudre vert foncé qui ne change plus de poids, si longtemps qu'on la maintienne à 440° dans l'hydrogène, et dont la composition est celle de l'oxyde VO^3. On arrive au même résultat, mais plus rapidement, quand on opère au rouge sombre.

Le vanadate d'ammoniaque porté au rouge en vase clos se décompose et l'acide vanadique auquel il peut alors donner naissance se trouve soumis à l'action des gaz réducteurs provenant de l'ammoniaque; ces gaz sont de l'hydrogène et de l'azote, et, comme le dernier n'agit pas dans ces circonstances, il se forme alors encore de l'oxyde VO^3; mais, comme il est très difficile d'empêcher totalement l'accès de l'air à l'intérieur du creuset dans lequel on opère, il y a réoxydation partielle pendant le refroidissement, et formation d'une petite quantité de l'oxyde VO^4; aussi ne peut-on pas obtenir l'oxyde VO^3 à l'état de pureté comme résultat de cette opération.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sec sur de l'acide vanadique fondu et pulvérisé, maintenu à la température de 440°, la réaction est difficilement complète; si la poudre n'est pas excessivement fine, le gaz réducteur ne pénètre pas à l'intérieur des fragments d'acide

fondu; ceux-ci deviennent bien vert foncé, mais ils ne sont transformés qu'à la surface.

Du reste, en opérant à 440° avec de l'acide vanadique fondu, si finement pulvérisé qu'il soit, on peut ne jamais arriver à l'oxyde VO^3 pur si l'acide vanadique employé n'est pas lui-même totalement exempt de l'oxyde VO^4. Si, par exemple, il provient de la calcination du vanadate d'ammoniaque à l'air, au lieu de se présenter en aiguilles rouges et transparentes, il sera plus ou moins bleu et, dans ce cas, il ne perdra pas la quantité d'oxygène qui accompagne théoriquement la transformation de VO^5 en VO^3: c'est qu'alors, en effet, il contient un oxyde particulier que l'hydrogène ne réduit pas dans ces circonstances.

Pour préparer cet oxyde intermédiaire on peut, ou bien fondre au contact de l'air le produit de la calcination du vanadate d'ammoniaque, en s'arrêtant lorsqu'il reste encore quelques traces de matière solide, ou fondre un mélange d'acide vanadique avec une certaine quantité de ce produit : la matière fondue cristallise par le refroidissement; on la fait bouillir avec de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau qui dissout l'acide vanadique et, en répétant cette opération plusieurs fois successivement, on obtient, comme résidu des cristaux, que l'ammoniaque chaude n'attaque que très lentement. Ce sont tantôt de belles aiguilles brillantes, tantôt une poudre cristalline; cette matière est bleu foncé, très brillante; son éclat rappelle celui du silicium cristallisé; sa composition répond à la formule $V^2O^9 = VO^4, VO^5$.

Cet oxyde salin est cependant attaqué, mais avec une lenteur extrême, par l'ammoniaque concentrée et chaude, qui est capable de se combiner à ses deux éléments, et l'oxygène de l'air intervenant, on n'obtient finalement que du vanadate d'ammoniaque. L'acide azotique bouillant l'oxyde, mais avec une lenteur excessive, car les cristaux se recouvrent promptement d'une couche d'acide vana-

dique fort peu soluble dans l'acide azotique concentré. L'acide chlorhydrique chaud le dissout rapidement en donnant une solution brun foncé, mélange de plusieurs oxychlorures. L'oxyde V^2O^9 se dissout dans l'acide vanadique en fusion, et même quand il s'y trouve en très faible quantité, il lui communique une couleur bleu d'acier caractéristique.

2° *Action du soufre.* — L'oxyde VO^3 que nous avons obtenu par l'action de l'hydrogène sur l'acide vanadique peut être préparé bien plus aisément, en calcinant dans un creuset fermé un mélange de vanadate d'ammoniaque avec du soufre en excès. On obtient de cette manière une poudre vert foncé que l'acide chlorhydrique attaque à grand'peine, mais que l'acide nitrique oxyde immédiatement à froid en dégageant des vapeurs rouges; c'est de l'oxyde VO^3 pur.

3° *Action de l'arsenic.* — Lorsqu'on chauffe dans un creuset de porcelaine fermé et placé lui-même dans un creuset de terre contenant du charbon, de manière à éviter toute atmosphère oxydante, un mélange de vanadate d'ammoniaque, avec un excès d'arsenic pur en poudre, l'acide vanadique éprouve encore une réduction partielle, et celle-ci donne lieu à la formation d'un nouvel oxyde intermédiaire; la matière refroidie est une poudre cristalline bleu foncé dont la teinte est celle du bleu de Prusse pulvérisé; elle se dissout à froid dans l'acide azotique en donnant une dissolution bleue et ne retient pas trace d'arsenic. On peut obtenir cette substance pure en chauffant le mélange dans un long tube de verre; il se volatilise d'abord de l'eau, puis de l'arsenic, et, quand tout dégagement de vapeurs arsénicales a cessé, la poudre bleue reste seule; mais, dans ces conditions, elle n'est pas cristallisée : sous l'influence de l'acide nitrique, elle redevient acide vanadique, et, pour cela faire, elle fixe une quantité d'oxygène

parfaitement égale à celle qu'exige la formule

$$V^2O^7 = VO^3, VO^4.$$

4° *Action du phosphore.* — Avec un excès de phosphore rouge au lieu d'arsenic, la réduction de l'acide vanadique a lieu encore; mais elle s'arrête à l'oxyde VO^4; de plus cet oxyde ne reste pas libre, il s'unit à l'acide phosphorique formé en même temps que lui et donne un phosphate hypovanadique cristallisé que nous examinerons en étudiant les combinaisons de l'oxyde VO^4.

5° *Action de l'acide sulfureux.* — L'acide vanadique que l'on chauffe dans un courant d'acide sulfureux sec ne commence à s'altérer qu'au rouge sombre; à cette température la réaction est fort lente; si l'on chauffe davantage, l'acide vanadique fond, et finalement il laisse un résidu de belles aiguilles bleu foncé. L'acide nitrique chaud dissout ces cristaux en donnant une liqueur bleue qui, évaporée à sec, laisse un résidu d'acide vanadique; l'ammoniaque étendue de son volume d'eau ne les attaque pas d'une manière appréciable. Ces cristaux sont de l'acide hypovanadique pur.

En substituant le vanadate d'ammoniaque à l'acide vanadique, la réaction va un peu plus loin, à cause des gaz réducteurs qui proviennent de la décomposition de l'ammoniaque; on obtient dans ce cas une poudre bleu foncé qui n'est autre que l'oxyde salin $V^2O^7 = VO^3 VO^4$.

L'acide sulfureux dissous que l'on fait bouillir avec une solution d'acide vanadique le réduit très rapidement; la liqueur devient bleue, l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique, et la réduction s'arrête quand l'acide vanadique a perdu 1éq d'oxygène; on obtient donc une liqueur qui renferme de l'acide hypovanadique.

6° *Action de l'acide oxalique.* — On obtient une réduction allant jusqu'à l'oxyde VO^3 quand on chauffe dans un

creuset fermé un mélange d'acide oxalique et de vanadate d'ammoniaque; on peut employer également l'oxalate d'ammoniaque; les gaz réducteurs que donne la décomposition pyrogénée de ce sel enlèvent $2^{éq}$ d'oxygène à l'acide vanadique et laissent un résidu de VO^3 pur; il faut, bien entendu, empêcher totalement l'accès de l'oxygène de l'air, à l'intérieur du vase dans lequel on opère.

Nous voyons donc que, avec l'aide des réducteurs que nous venons de considérer, on peut préparer avec facilité, en partant de l'acide vanadique ou du vanadate d'ammoniaque, les divers oxydes $V^2O^9 = VO^4, VO^5$; $V^2O^8 = 2VO^4$; $V^2O^7 = VO^3, VO^4$; enfin $V^2O^6 = 2VO^3$. Nous examinerons ultérieurement s'il est possible d'enlever plus d'oxygène encore et, sans passer par un chlorure, d'arriver jusqu'au métal.

II. Combinaisons de l'acide vanadique avec les bases.

A. — Vanadates métalliques préparés par voie humide.

1. *Vanadates de potasse.*

1° VO^5KO. — Le vanadate neutre de potasse se produit quand on dissout dans l'eau équivalents égaux de ses deux composants; mais il cristallise difficilement et, suivant les circonstances, il retient des proportions d'eau différentes.

La dissolution de l'acide vanadique dans la potasse s'effectue avec un dégagement de chaleur notable. La liqueur filtrée jaunâtre, évaporée lentement dans le vide, donne bientôt au fond du vase un dépôt de petites sphères transparentes qui grossissent peu à peu et finissent par atteindre $0^m,01$ de diamètre. Elles sont translucides, fragiles et constituées par de fines aiguilles rayonnant à partir d'un point central; ces aiguilles sont un hydrate renfermant $2[VO^5, KO]5KO$.

L'eau mère dépose de nouveaux cristaux blancs soyeux, nacrés, qui renferment plus d'eau, et dont la formule est $VO^5, KO, 6HO$.

Si la liqueur renferme un faible excès de potasse, le vanadate qu'elle dépose est à $4^{éq}$ d'eau; il offre l'aspect de fines aiguilles blanches, brillantes et soyeuses comme l'amiante.

Lorsqu'on dissout de l'acide vanadique dans un très faible excès de carbonate de potasse, on obtient, par évaporation lente, des groupes hémisphériques de cristaux hérissés de pointes; ils sont constitués par des aiguilles brillantes groupées autour du centre du mamelon et contenant $VO^5, KO, 3HO$.

Tous ces hydrates s'effleurissent quand on les chauffe; ils perdent leur eau, puis fondent en un liquide limpide jaune clair qui, par refroidissement, se prend en une masse blanche nacrée, à cassure lamelleuse, de vanadate de potasse anhydre. Celui-ci est lentement soluble dans l'eau: je ne l'ai jamais vu se déposer directement d'une solution aqueuse ou acide, comme le disent Berzélius et Norblad. Les hydrates sont très solubles dans l'eau froide et l'on n'obtient une cristallisation nette et facile à purifier de l'eau mère qu'en opérant sur une quantité considérable de matière.

2° $2VO^5, KO$. — Lorsqu'on sature à 80° environ une solution de carbonate de potasse avec de l'acide vanadique en excès, on obtient, après filtration, une liqueur rouge grenat qui dépose, par refroidissement, des lames rouge orangé, présentant la composition $2VO^5, KO, 10HO$; la liqueur mère saturée de nouveau avec de l'acide vanadique donne lieu, quand on la refroidit, à un second dépôt semblable au premier, et l'on peut recommencer l'opération plusieurs fois de suite en arrivant au même résultat; on n'obtient d'ailleurs à chaque opération qu'une quantité très limitée de cristaux, car le carbonate

de potasse saturé d'acide vanadique n'en retient que très peu en sus d'un équivalent. Selon la température à laquelle la cristallisation s'effectue, on peut obtenir le sel à 10éq d'eau, ou bien des cristaux d'un rouge un peu plus foncé et qui ne retiennent que 8HO.

Lorsqu'à une solution d'acide vanadique dans la potasse on ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour produire une réaction nettement acide, on obtient une liqueur rouge qui, concentrée à 80°, dépose, en se refroidissant, l'hydrate $2VO^5, KO, 10HO$ sous la forme de belles lames à six pans, transparentes et brillantes; les cristaux ne retiennent que 3HO s'ils se déposent à température plus élevée et, dans ce cas, ils sont jaune orangé; quand on les fait bouillir dans la liqueur mère, ils se transforment à mesure que celle-ci se concentre ; les paillettes perdent leur eau et se changent en petits cristaux brillants, rouge foncé, de bivanadate anhydre $2VO^5, KO$.

Les hydrates perdent leur eau quand on les soumet à l'action de la chaleur; ils deviennent rouge brun foncé, puis fondent en un liquide qui, après refroidissement, se concrète en une masse cristalline presque noire; l'eau chaude la désagrège difficilement en isolant des aiguilles du sel anhydre qui a cristallisé par voie de fusion.

3° $3VO^5, 2KO$. — Les eaux mères des opérations précédentes, riches en acétate de potasse et concentrées à l'ébullition, déposent quand elles refroidissent des paillettes jaune orangé dont la composition est représentée par $3VO^5, 2KO, 6HO$.

4° $3VO^5, KO$. — En dissolvant de l'acide vanadique en excès dans du carbonate de potasse, puis ajoutant une grande quantité d'acide acétique, on obtient une liqueur rouge grenat qui, portée à 70° ou 80°, dépose des petits cristaux orangés qui renferment $3VO^5, KO, HO$; la liqueur filtrée donne au bout de quelques heures de beaux cris-

taux transparents, rouge grenat, chargés de facettes brillantes et qui contiennent $3VO^5, KO, 5HO$. Ils perdent de l'eau quand on les chauffe, deviennent rouge brun, puis fondent en un liquide presque noir qui cristallise en se refroidissant. Le sel anhydre ainsi obtenu est très difficile à dissoudre dans l'eau.

Tous les sels que nous venons d'examiner se déposent au milieu de liqueurs acides. On arrive à de tout autres composés quand on opère dans des solutions alcalines.

5° $VO^5, 2KO$. — Lorsqu'on dissout de l'acide vanadique dans de l'eau renfermant un peu plus de $2^{éq}$ de potasse pour 1 d'acide, on obtient une liqueur qui, filtrée, puis évaporée dans le vide, se concentre en un sirop épais. Il se forme alors de beaux cristaux transparents, incolores, qui renferment $VO^5, 2KO, 4HO$. Ils perdent leur eau quand on les chauffe et se dessèchent en une masse blanche, fusible à température plus élevée; celle-ci, refroidie, donne le sel anhydre sous la forme d'une substance cristalline rayonnée.

6° $VO^5, 3KO$. — Ce composé se produit dans des circonstances analogues à celles qui viennent d'être indiquées, mais avec $2^{éq}$ de potasse pour 1 d'acide environ; la liqueur, concentrée dans le vide, devient sirupeuse, et il s'y développe, au bout de quelque temps, de grands cristaux incolores, cannelés et transparents; ils sont déliquescents et renferment, suivant la température à laquelle ils se sont déposés,

$$VO^5, 3KO, 9HO \quad \text{ou} \quad VO^5, 3KO, 13HO;$$

ils perdent leur eau quand on les soumet à l'action de la chaleur, en laissant un résidu blanc, anhydre, très soluble dans l'eau froide; la dissolution sirupeuse se sursature avec une grande facilité, et souvent elle se prend en masse au lieu de donner des cristaux isolés faciles à séparer de leur eau mère.

7° VO^5, 4KO. — Enfin, quand on dissout de l'acide vanadique dans un grand excès de potasse, la liqueur, amenée à consistance de sirop, ne cristallise pas, même au bout de plusieurs jours; agitée avec de l'alcool, elle forme une couche sirupeuse au fond de ce liquide et demeure en surfusion; mais, si, après l'avoir lavée à l'alcool pour enlever l'excès de potasse, on la refroidit à quelques degrés au-dessous de zéro, elle se transforme en une masse nacrée, à structure rayonnée qui ne fond pas à la température ordinaire; cette matière est déliquescente. On arrive cependant à la purifier dans l'air sec, sur de la porcelaine dégourdie, et il reste alors de belles aiguilles blanches qui perdent de l'eau quand on les chauffe, et laissent un sel anhydre qui, même au rouge, ne fond qu'avec difficulté. La composition de ces aiguilles correspond à la formule VO^5, 4KO, 20HO.

2. *Vanadates d'ammoniaque.*

1° VO^5, AzH^4O. — Le sel neutre se produit toujours quand on met de l'acide vanadique en contact avec de l'ammoniaque en excès; c'est alors une poudre cristalline blanche, insoluble, comme on sait, dans le chlorhydrate d'ammoniaque, propriété précieuse pour la séparation et le dosage de l'acide vanadique; il est peu soluble dans l'eau froide qui n'en retient par litre que 10^{gr} environ. Mais, à chaud, la solubilité est beaucoup supérieure (63^{gr} dans un litre de solution saturée à l'ébullition). La chaleur de 100° suffit pour décomposer le sel en dissolution; si on laisse tomber du vanadate neutre d'ammoniaque dans de l'eau bouillante, il se dissout; mais la liqueur devient faiblement jaune, au lieu d'être incolore, et, si l'on prolonge l'ébullition, la teinte se fonce jusqu'au rouge orangé. Le vanadate neutre, comme du reste tous les sels ammoniacaux, est dissocié en partie, de l'ammoniaque se dégage

à mesure que l'ébullition continue, et, au bout de quelques heures, on voit la liqueur se troubler, il se dépose de belles paillettes jaunes, brillantes, d'un vanadate acide qui sera décrit plus bas. Pour être incolore, une solution bouillante de vanadate neutre doit contenir un excès d'ammoniaque; elle dépose alors, par refroidissement, des cristaux transparents, brillants, incolores, très réfringents, mais peu volumineux; ce sont des prismes à six pans, terminés par de longues pyramides fort aiguës; les arêtes de ces pyramides sont fréquemment un peu courbes, et, comme le prisme est court, l'ensemble du cristal a l'aspect d'un fuseau.

Chauffé doucement, le vanadate neutre perd de l'ammoniaque et se colore en brun; il se décompose au rouge, et, quand on le calcine en vase clos, il laisse, comme on l'a dit plus haut, un mélange des oxydes VO^4 et VO^3 provenant de l'action réductrice des produits de décomposition du gaz ammoniac sur l'acide vanadique.

2° $3VO^5, 2AzH^4O$. — Le sesquivanadate d'ammoniaque se produit indirectement dans l'action de l'acide vanadique sur l'oxalate neutre d'ammoniaque. Une dissolution de ce dernier sel, saturée à 30° et mise en contact avec un excès d'acide vanadique rouge soluble, en dissout une certaine quantité; on obtient de la sorte une liqueur rouge orangé qui, évaporée dans le vide après avoir été filtrée, dépose des cristaux de deux espèces différentes; les uns, jaune clair, sont un oxalovanadate d'ammoniaque, les autres sont rouge rubis et transparents. Ces derniers sont des prismes rhomboïdaux obliques, portant le plus souvent des modifications sur les arêtes basiques, de manière à terminer le prisme par un pointement.

Ces cristaux rouges sont très solubles dans l'eau froide; ils sont fragiles et se réduisent aisément en une poudre jaune orangé qui se fonce beaucoup en perdant de l'eau quand on la chauffe légèrement; ils se décomposent faci-

lement à une température inférieure au point de fusion de l'acide vanadique qui reste sous la forme d'une matière pulvérulente ocreuse, tandis que l'ammoniaque se dégage en totalité; les cristaux de sesquivanadate retiennent 4^{éq} ou 6^{éq} d'eau, suivant la température à laquelle ils se sont déposés.

3° $2VO^5, AzH^4O$. — Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique à une solution bouillante et saturée de vanadate neutre d'ammoniaque, la liqueur devient rouge grenat sans se troubler, et elle ne donne lieu à aucun dépôt lorsqu'elle se refroidit. Évaporée dans le vide à la température ordinaire, elle ne tarde pas à donner des cristaux dont le nombre et le volume augmentent à mesure que l'évaporation s'effectue; ces cristaux sont volumineux, rouge grenat, à reflets brillants et dorés; ils dérivent d'un prisme rhomboïdal et présentent fréquemment l'apparence de tables hexagonales. Ils se réduisent facilement en une poudre jaune orangé qui perd de l'eau quand on la chauffe doucement, et qui en même temps devient rouge foncé; ils se décomposent totalement bien au-dessous du rouge en laissant de l'acide vanadique; l'eau froide en dissout une grande quantité et donne une dissolution rouge peu stable quand on la chauffe; elle se trouble quand on la fait bouillir et dépose de belles paillettes jaune d'or, très brillantes, de trivanadate ammoniacal. Les prismes, comme des tables hexagonales, offrent la composition d'un bivanadate $2VO^5, AzH^4O, 3HO$.

4° $3VO^5, AzH^4O$. — En faisant bouillir pendant plusieurs heures une dissolution de vanadate neutre d'ammoniaque, elle dépose des paillettes brillantes et jaunes, d'autant plus nombreuses que la durée de l'ébullition a été prolongée davantage. Ce sont des lames minces, transparentes, jaunes; leur forme est celle d'une table rectangulaire dont les angles ont été remplacés par une troncature, ce qui leur donne l'apparence d'octogones; tantôt les

huit côtés sont presque égaux entre eux, tantôt les côtés du rectangle sont de beaucoup les plus développés. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante qui n'en retient que $1^{gr},5$ dans 1^{lit}. Si, après les avoir mis en suspension dans l'eau, on les fait bouillir pendant plusieurs heures, ils ne perdent pas d'ammoniaque, et leur composition ne change pas. Leur teinte se fonce graduellement jusqu'au rouge vermillon quand on les chauffe doucement; mais ils ne changent pas de poids et reprennent leur couleur jaune en refroidissant. Ils se décomposent totalement au-dessous du rouge en laissant une poudre jaune verdâtre qui est de l'acide vanadique pur; leur composition correspond à la formule $3VO^5, AzH^4O$. Le même sel se produit encore lorsqu'on fait bouillir une dissolution de bivanadate d'ammoniaque.

Ce trivanadate est de tous les vanadates ammoniacaux celui qui paraît le plus stable; nous le verrons se produire dans un grand nombre de circonstances, en faisant agir l'acide vanadique sur différents sels ammoniacaux; on l'obtient aussi dans l'action de l'acide acétique sur une dissolution bouillante de vanadate neutre d'ammoniaque.

Nous avons dit plus haut comment on doit s'y prendre pour obtenir à l'aide de l'acide acétique des cristaux de bivanadate d'ammoniaque; si, au lieu d'ajouter très peu de cet acide à la solution de vanadate neutre, on lui en mélange un excès, on obtient encore une liqueur limpide et rouge; celle-ci ne tarde pas à se troubler quand on la chauffe : elle se conduit comme une solution de bivanadate, et dépose des paillettes jaunes de trivanadate; la liqueur refroidie et filtrée au bout de quelque temps est encore rouge et donne quand on la chauffe un nouveau dépôt de paillettes; on peut recommencer cette opération plusieurs fois de suite jusqu'à ce que la liqueur devenue jaune clair ne contienne plus que des traces de vanadium.

De quelque façon qu'on les obtienne, les paillettes de trivanadate offrent la même composition ; mais leur couleur varie légèrement, le jaune pouvant être verdâtre ou faiblement orangé ; elles se dissolvent, d'ailleurs, immédiatement dans l'ammoniaque étendue et chaude, en donnant une solution incolore de vanadate neutre ; elles ne se dissolvent pas dans le vanadate neutre d'ammoniaque, même à la température de 100°.

Quand on verse quelques gouttes d'acide acétique dans une solution de vanadate neutre saturée à froid, il se forme un précipité rouge qu'une plus forte proportion d'acide redissout en donnant une liqueur limpide rouge grenat foncé ; celle-ci, évaporée à la température ordinaire, sous une cloche et au-dessus d'acide sulfurique, ne tarde pas à donner un dépôt cristallin rouge foncé ; cette matière, bien lavée à l'eau froide, puis séchée, est rouge grenat ; sa composition correspond à la formule

$$3VO^5, AzH^4O, 5HO.$$

Elle est immédiatement soluble à froid dans l'ammoniaque étendue.

3. *Vanadates de soude.*

Les vanadates de soude correspondent à ceux de potasse et se produisent dans des circonstances très analogues.

1° VO^5, NaO. — Le vanadate neutre de soude prend naissance quand on met en présence des équivalents égaux de base et d'acide : on obtient une liqueur qui cristallise avec difficulté ; elle dépose, contre les parois du vase qui la renferme, des croûtes formées d'aiguilles agglomérées entre elles et difficiles à purifier de l'eau mère qui les imprègne. Ce n'est que par une évaporation très lente, et en opérant sur une quantité considérable de dissolution, qu'on obtient des mamelons hémisphériques translucides, formés de fines aiguilles transparentes qui se groupent en

rayonnant autour d'un point; elles contiennent

$$VO^5, NaO, 4HO;$$

sur les bords du vase, il se dépose souvent des groupes étoilés formés d'aiguilles blanches présentant la même composition.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution sirupeuse qui cristallise mal, elle se rassemble au fond du vase en une couche huileuse qui ne tarde pas à se solidifier; la matière solide séparée de l'eau mère est bien moins soluble dans un mélange d'eau et d'alcool que dans l'eau pure; traitée à chaud par un tel mélange, elle laisse déposer, en se refroidissant, de belles aiguilles blanches soyeuses et brillantes, assemblées en étoiles et qui contiennent $VO^5, NaO, 5HO$.

L'acide vanadique dissous dans un faible excès de carbonate de soude donne une liqueur qui, par l'évaporation dans le vide, se change en un sirop épais; celui-ci finit par se prendre en masse compacte, ou bien il dépose des croûtes jaunâtres impossibles à purifier; mais de l'alcool ajouté à ce sirop sépare une couche huileuse qui, comme au cas précédent, se solidifie bientôt en une masse blanche cristalline; celle-ci, traitée par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'eau, s'y dissout, et la liqueur, saturée à 50° environ, dépose en se refroidissant des aiguilles blanches qui, selon qu'elles se déposent à une température plus ou moins élevée, renferment $VO^5, NaO, 6HO$ ou $VO^5, NaO, 8HO$.

Tous ces hydrates commencent par perdre de l'eau quand on les soumet à l'action de la chaleur, puis ils fondent en un liquide jaune clair; après refroidissement, le sel anhydre se présente sous la forme d'une masse blanche à cassure nacrée et nettement cristalline, lentement soluble dans l'eau chaude.

2° $2VO^5, NaO$. — Une solution bouillante de carbo-

nate de soude, traitée par un excès d'acide vanadique soluble, dissout un peu plus d'un équivalent de cet acide; la solution rouge, lentement évaporée dans le vide, donne à la surface une croûte mince jaune clair, à laquelle adhèrent de beaux cristaux rouges à reflets dorés, transparents, très nets, et faciles à séparer à la pince; la liqueur mère, bouillie avec de l'acide vanadique, en dissout de nouveau une petite quantité et peut donner alors de nouveaux cristaux rouges identiques aux premiers; ils renferment $2VO^5, NaO, 5HO$. On n'en obtient ainsi que peu à la fois, à cause de la faible proportion d'acide vanadique que dissout une solution chaude de vanadate de soude.

Mais ce vanadate neutre, additionné d'acide acétique de manière à présenter une réaction franchement acide, partage sa base avec lui et donne une liqueur rouge foncé présentant la teinte d'une solution de bichromate de potasse. Après avoir été concentrée à chaud, elle dépose, en se refroidissant, des cristaux de deux sortes: les uns sont de belles aiguilles cannelées rouge grenat de bivanadate de soude $2VO^5, NaO, 10HO$.

3° $3VO^5, 2NaO$. — Les autres sont des tables hexagonales friables, se réduisant en paillettes quand on les comprime un peu fortement; la composition de ceux-ci répond à la formule $3VO^5, 2NaO, 18HO$.

Ce composé s'obtient encore en saturant de la soude avec un excès d'acide vanadique, ajoutant à la liqueur froide une petite quantité d'acide acétique, puis concentrant la dissolution à la température de 50° environ; il se dépose par refroidissement des cristaux prismatiques rouges qui renferment $3VO^5, 2NaO, 18HO$ et parfois $16HO$ seulement.

Les hydrates de bivanadate ou de sesquivanadate de soude perdent de l'eau par l'action de la chaleur et deviennent brun très foncé; ils fondent ensuite et l'on ob-

tient, après refroidissement, le sel anhydre sous la forme d'une masse cristalline brillante rouge brun foncé.

4° $3VO^5, 2NaO$. — Quand on sature à froid une solution de soude avec de l'acide vanadique et que, au lieu de laisser refroidir la liqueur filtrée, on la concentre à l'ébullition, on obtient une liqueur rouge, très concentrée, qui dépose à chaud des paillettes brillantes rouge orangé, à reflets dorés. On peut les laver à l'eau froide, dans laquelle elles sont peu solubles, et l'analyse conduit à leur attribuer la formule $3VO^5, NaO, 3HO$. La production de ces cristaux est difficile, car elle est accompagnée de soubresauts violents qui projettent le liquide bouillant hors du vase, et déterminent souvent même la rupture de celui-ci.

5° $VO^5, 2NaO$. — Le vanadate bibasique de soude se produit quand on dissout 1ᵉq d'acide vanadique dans un peu plus de 2ᵉq de soude ; la liqueur filtrée, puis évaporée dans le vide, donne au bout de quelques heures un dépôt abondant formé de belles lames hexagonales régulières, transparentes et brillantes, qui renferment

$$VO^5, 2NaO, 18HO.$$

et parfois 20HO. Ces lames transparentes peuvent atteindre $0^m,01$ et plus de côté ; elles fondent dès qu'on les chauffe, en donnant un liquide incolore qui se dessèche peu à peu en une masse blanche aisément fusible et qui fond ensuite en formant un liquide jaune clair ; le sel anhydre est une masse blanche, à cassure cristalline qui attire rapidement l'humidité atmosphérique.

On obtient un autre hydrate $VO^5, 2NaO, 18HO$; quand, après avoir évaporé à sec les eaux mères qui ont déposé les cristaux précédents, on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'eau, ce liquide dissout bien moins le vanadate de soude que l'eau pure ; saturé à 60° environ, il donne par refroidissement de belles aiguilles brillantes de l'hydrate à 8HO.

Les dissolutions dans les mélanges d'eau et d'alcool ne doivent pas être saturées à température trop élevée, car alors elles se troublent dès que la température s'abaisse un peu, et il se sépare des gouttelettes qui se rassemblent au fond du vase en une couche huileuse capable de rester pendant plusieurs jours en surfusion, et qui se solidifie en une masse compacte confusément cristallisée; on peut d'ailleurs provoquer à un moment quelconque la cristallisation de la couche huileuse, en y introduisant une parcelle des cristaux en lesquels elle est susceptible de se transformer.

6° $VO^5, 3NaO$. — Ce composé se produit quand l'acide vanadique se trouve en présence de $3^{éq}$ de soude environ; le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à fondre ensemble $3^{éq}$ de soude et $1^{éq}$ d'acide vanadique, et à reprendre la masse par l'eau, ou bien à dissoudre dans l'eau $3^{éq}$ de base et $1^{éq}$ d'acide, en ajoutant un petit excès d'alcali. L'évaporation lente de la liqueur à la température ordinaire, et à l'abri de l'acide carbonique de l'atmosphère, donne de grands prismes transparents, volumineux et incolores, formés par le vanadate

$$VO^5, 2NaO, 20HO;$$

à ces cristaux sont mélangées des aiguilles blanches et soyeuses, souvent réunies en petits mamelons hérissés de pointes; les aiguilles renferment $VO^5, 3NaO, 26HO$, les mamelons $VO^5, 3NaO, 24HO$.

7° $VO^5, 4NaO$. — Ce vanadate tétrabasique est le plus facile de tous à produire; toutes les fois qu'on dissout de l'acide vanadique, ou du vanadate d'ammoniaque dans un grand excès de soude bouillante, la liqueur se prend par le refroidissement en une masse formée d'un lacis de belles aiguilles blanches qui emprisonnent entre elles tout le liquide; il est facile de les purifier en les abandonnant quelques heures dans l'air sec sur des plaques de porce-

laine après les avoir lavées préalablement avec un peu d'eau froide. Une liqueur étendue et lentement évaporée dépose de grands prismes incolores et transparents qui atteignent jusqu'à 2^{cm} de longueur. Ces cristaux contiennent $VO^5, 4NaO, 30HO$; ceux qui se déposent dans une liqueur tiède renferment $VO^5, 4NaO, 26HO$.

Les hydrates s'effleurissent quand on les soumet à l'action de la chaleur, puis ils fondent dans leur eau et enfin celle-ci se dégage; il reste alors une masse blanche de sel anhydre qui ne fond pas au rouge; elle est d'ailleurs très soluble dans l'eau froide à laquelle elle communique une réaction fortement alcaline.

4. *Vanadates de lithine.*

1° VO^5, LiO. — Le vanadate neutre de lithine s'obtient quand on fait bouillir dans de l'eau un mélange à équivalents égaux d'acide vanadique soluble et de carbonate de lithine; il se dégage de l'acide carbonique et, s'il reste un léger excès de carbonate non dissous, la liqueur filtrée est incolore. Évaporée dans le vide, elle devient très sirupeuse avant de cristalliser; cependant, au bout de quelque temps, on voit apparaître des houppes blanches brillantes, formées d'aiguilles soyeuses qu'on débarrasse de l'eau mère épaisse qui les mouille en les abandonnant pendant plusieurs jours dans l'air sec sur des plaques de porcelaine. Ces aiguilles contiennent $VO^5, LiO, 4HO$; elles perdent leur eau quand on les chauffe et fondent en un liquide brun, qui laisse après refroidissement une masse blanche cristalline de vanadate neutre anhydre.

2° VO^5, LiO. — Le bivanadate de lithine prend naissance dans une solution de vanadate neutre à laquelle on ajoute de l'acide acétique en petite quantité; on obtient de la sorte une liqueur limpide rouge grenat qui, lorsqu'on la concentre, devient sirupeuse avant de cristalliser, mais qui dépose au bout de quelque temps des cristaux rouges,

transparents, à reflets dorés, faciles à débarrasser de leur eau mère en les laissant quelques heures sur de la porcelaine poreuse, et qui renferment $2VO^5, LiO, 12HO$.

Dans une liqueur concentrée à chaud, il se forme des paillettes minces, d'un rouge plus orangé et qui contiennent moins d'eau ; leur formule est en effet

$$2VO^5, LiO, 8HO.$$

Ces hydrates perdent leur eau sans fondre quand on les soumet à l'action de la chaleur ; ils deviennent en même temps rouge brun foncé ; chauffés plus fortement, ils fondent en un liquide très foncé et celui-ci laisse après son refroidissement une masse cristalline, rayonnée, d'un gris presque noir, formée de bivanadate anhydre.

3° $3VO^5, 2LiO$. — Lorsqu'on sature à chaud du carbonate de lithine mis en suspension dans l'eau avec de l'acide vanadique soluble, il se dissout un peu plus d'un équivalent de cet acide pour un de carbonate employé, et l'on obtient après filtration une liqueur rouge à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ; cette dissolution, concentrée fortement par ébullition, ne dépose des cristaux qu'au bout de quelques jours ; ce sont des prismes rouge orangé contenant $3VO^5, 2LiO, 16HO$.

4° $VO^5, 2LiO$. — On obtient ce vanadate bibasique quand, après avoir dissous dans l'eau un mélange à équivalents égaux de carbonate de lithine et d'acide vanadique soluble, on ajoute de la lithine à la liqueur filtrée de manière à la rendre fortement alcaline ; la solution évaporée dans le vide devient sirupeuse, puis elle donne des aiguilles blanches soyeuses qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie. L'analyse de ces cristaux conduit à leur attribuer la formule $VO^5, 2LiO, 6HO$; ils perdent cette eau quand on les chauffe, puis fondent et laissent après refroidissement une masse blanche cristallisée de sel anhydre $VO^5, 12LiO$.

5° $VO^5, 3LiO$. — L'eau mère qui a déposé les cristaux précédents et qui est riche en lithine donne d'autres aiguilles quand on la concentre davantage ; celles-ci sont difficiles à séparer complètement du liquide qui les imprègne ; leur composition se rapproche beaucoup de celle qu'exige la formule $VO^5, 3LiO, 6HO$.

6° $VO^5, 4LiO$. — Enfin, lorsque, après avoir saturé du carbonate de lithine avec de l'acide vanadique, on verse la liqueur rouge que l'on obtient dans une solution chaude et concentrée de lithine en grand excès, il se produit immédiatement un dépôt blanc cristallin, formé de cristaux microscopiques transparents, qui présentent la composition $VO^5, 4LiO, HO$; cette substance, abandonnée dans son eau mère à la température ambiante, ne tarde pas à se transformer en beaux cristaux volumineux transparents et incolores ; ce sont des rhomboèdres, tantôt isolés et très nets, tantôt modifiés et maclés entre eux ; ces cristaux contiennent plus d'eau que les précédents : leur composition est exprimée par la formule $VO^5, 4LiO, 14HO$; ils perdent leur eau quand on les chauffe et laissent un résidu de sel anhydre qui ne fond pas au rouge sombre.

5. *Vanadates de magnésie.*

1° VO^5, MgO. — Le vanadate neutre se prépare directement en faisant bouillir de l'acide vanadique soluble avec de l'hydrocarbonate de magnésie en excès ; il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient par filtration une liqueur incolore ou à peine jaune. Concentrée dans le vide, elle se réduit en un sirop visqueux, à l'intérieur duquel se forment des mamelons constitués par de petites aiguilles transparentes ; on les débarrasse de l'eau mère sur des plaques de porcelaine, et leur composition répond alors à la formule $VO^5, MgO, 6HO$. Ces cristaux perdent leur eau quand on les chauffe, deviennent ensuite jaune citron, puis fondent à température élevée.

2° $2VO^5, MgO$. — Une solution de vanadate d'ammoniaque, saturée à chaud et mélangée avec un excès de chlorure de magnésium et un peu d'acide acétique, donne une belle liqueur rouge; quand on l'évapore, elle dépose des cristaux rouges transparents et brillants de bivanadate de magnésie qui, suivant les circonstances dans lesquelles ils se sont produits, contiennent $2VO^5, MgO, 9HO$ ou $2VO^5, MgO, 4HO$.

3° Il était intéressant de chercher à obtenir avec l'acide vanadique un sel double analogue aux phosphate et arséniate ammoniaco-magnésiens si caractéristiques des acides phosphorique et arsénique : il ne m'a pas été jusqu'ici possible d'y arriver.

Le vanadate d'ammoniaque est très peu soluble dans les dissolutions ammoniaco-magnésiennes concentrées à cause du sel ammoniac qu'elles renferment; il s'y dissout mieux quand elles sont étendues, mais il ne donne lieu à aucun précipité, et la liqueur évaporée ne dépose rien que des cristaux de vanadate d'ammoniaque; quand celui-ci s'est à peu près entièrement séparé, on voit apparaître de beaux cristaux transparents, volumineux et incolores, mais ils ne renferment pas trace de vanadium; ils sont constitués par le chlorure double de magnésie et d'ammoniaque $MgCl, AzH^4Cl, 2HO$.

Une solution saturée de vanadate d'ammoniaque, mêlée avec un excès de chlorure de magnésium, ne se trouble pas; si on la concentre en la faisant bouillir, elle devient jaunâtre à cause de la décomposition partielle du vanadate ammoniacal; mais on n'obtient par refroidissement qu'un dépôt de vanadate d'ammoniaque mêlé avec quelques rares petits cristaux de bivanadate de magnésie; le chlorure de magnésium hydraté cristallise ensuite dans la liqueur plus concentrée.

Si, après avoir mélangé du vanadate d'ammoniaque avec un excès de chlorure de magnésium, on porte la li-

queur à l'ébullition en ajoutant soit de l'ammoniaque, soit un peu de liqueur ammoniaco-magnésienne pour empêcher la décomposition partielle du vanadate d'ammoniaque, on obtient d'abord un léger précipité de magnésie; mais la liqueur filtrée et refroidie ne donne rien autre que du vanadate d'ammoniaque, et ensuite les cristaux de chlorure double de magnésium et d'ammoniaque.

Quant au vanadate neutre de magnésie, lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans sa dissolution, il se décompose en donnant du vanadate d'ammoniaque et de la magnésie; la liqueur filtrée retient un peu de magnésie qui est soluble dans le vanadate d'ammoniaque comme dans les autres sels ammoniacaux; mais elle ne donne, quand on l'évapore, qu'un mélange de magnésie et de vanadate d'ammoniaque; il est probable, d'après cela, que la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide vanadique dégage une quantité de chaleur supérieure à celle qui se produit lors de la combinaison de la magnésie avec ce même acide.

6. *Vanadates de chaux.*

1° $3VO^5, CaO$. — Lorsqu'on verse un excès d'une solution de vanadate d'ammoniaque dans du nitrate de chaux rendu acide par une certaine quantité d'acide azotique, on obtient une liqueur rouge qui dépose, à la suite d'une évaporation lente, des cristaux rouge orangé, à reflets dorés; ils sont très solubles dans l'eau et contiennent $3VO^5, CaO, 12HO$; ils perdent leur eau quand on les chauffe, et se réduisent en une poudre jaune orangé.

2° $VO^5, 2CaO$. — Il ne se produit rien quand on mélange un excès de chlorure de calcium à une solution bouillante et saturée de vanadate d'ammoniaque; mais l'addition d'ammoniaque à la liqueur y détermine la formation d'un volumineux précipité blanc. Celui-ci se transforme rapidement au bout de quelques instants d'ébulli-

tion avec la liqueur dans laquelle il a pris naissance ; il diminue beaucoup de volume, se rassemble au fond du vase, et se change en une quantité de petits mamelons hérissés de pointes et formés par de fines aiguilles incolores et transparentes, groupées autour d'un point central ; ces cristaux renferment VO^5, $2CaO$, $2HO$ et sont très solubles dans les acides étendus; ils perdent leur eau sans fondre quand on les chauffe, et se colorent en jaune d'autant plus foncé que la température à laquelle ils sont portés est plus haute.

7. *Vanadates de strontiane.*

1° VO^5, SrO. — Une solution bouillante et presque saturée de vanadate d'ammoniaque, étant mélangée avec un excès d'une solution de nitrate de strontiane saturée à froid, commence à déposer au bout de quelques instants des cristaux transparents et brillants qui se forment, du reste, encore quand la solution de nitrate de strontiane employée est étendue; ces cristaux se dissolvent facilement à chaud dans l'acide nitrique dilué ; ils perdent de l'eau quand on les chauffe, deviennent jaunes, puis fondent très facilement en un liquide rouge foncé qui laisse après refroidissement une masse de sel anhydre; la composition des cristaux correspond à la formule

$$VO^5, SrO, 4HO.$$

Une solution moyennement concentrée et chaude de vanadate d'ammoniaque mêlée avec son volume d'une solution demi-saturée à froid d'azotate de strontiane, donne également de beaux cristaux du même vanadate

$$VO^5, SrO, 4HO.$$

Si le sel ammoniacal est en excès et l'azotate de strontiane très étendu, il se forme encore le même dépôt cristallin, mais il se produit plus lentement; si l'on maintient

la liqueur aux environs de 70°, les cristaux apparaissent d'abord aux points du vase frottés avec la baguette, et ils augmentent peu à peu; ce sont de beaux prismes brillants, très réfringents, parfois groupés en étoiles et présentant encore la même composition.

Une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque mêlée avec du nitrate de strontiane et une petite quantité d'ammoniaque ne donne rien tout d'abord quand on la mélange avec une solution demi-saturée de vanadate d'ammoniaque; en chauffant doucement, on voit apparaître les petits cristaux de vanadate neutre de strontiane.

Si l'on prend une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque mêlée avec quelques gouttes d'ammoniaque et quelques gouttes d'une solution demi-saturée à froid de nitrate de strontiane, et si, après avoir porté le mélange à 70°, on ajoute un excès d'une solution moyennement concentrée à chaud de vanadate d'ammoniaque, il se forme immédiatement un dépôt de petits cristaux incolores, transparents, fusiformes; ils sont formés par du vanadate d'ammoniaque ne retenant pas trace de strontiane, et la liqueur séparée de ces cristaux ne précipite plus quand on la chauffe.

Enfin, une solution très étendue d'azotate de strontiane ne donne rien à froid quand on la mêle avec du vanadate d'ammoniaque en excès; si l'on chauffe doucement, les parois du vase ne tardent pas à se couvrir de beaux petits cristaux transparents de vanadate neutre de strontiane, qui apparaissent tout d'abord aux endroits touchés par la baguette de verre qui sert d'agitateur.

M. Carnot (*Comptes rendus*, t. CIV; 1804) annonce que les sels de strontiane, ajoutés à une solution de vanadate d'ammoniaque très légèrement ammoniacale, mais chargée de sel ammoniac, ne produisent aucun dépôt à chaud ou à froid, et base sur cette propriété un procédé de séparation de l'acide vanadique d'avec les acides arsénique

et phosphorique; les résultats que je viens d'indiquer ne s'accordent pas avec ceux de ce savant. Sauf le cas où l'on a des liqueurs saturées de chlorhydrate d'ammoniaque qui ne dissolvent pas sensiblement de vanadate ammoniacal, il se dépose des cristaux de vanadate neutre de strontiane, de sorte qu'une partie au moins de l'acide vanadique se précipite à cet état.

2° $2VO^5$, SrO. — Quand on mélange du vanadate d'ammoniaque, de l'acide acétique et du nitrate de strontiane, on obtient une liqueur rouge qui, filtrée et évaporée dans le vide, donne des cristaux rouge orangé qui renferment $2VO^5$, SrO, 10HO; l'eau se dégage quand on les chauffe, puis la matière fond et laisse le bivanate anhydre après refroidissement.

3° VO^6, 2SrO. — Si, après avoir mélangé deux solutions chaudes de vanadate d'ammoniaque et de nitrate de strontiane, qui, en se refroidissant, déposeraient des cristaux de vanadate neutre, on ajoute à la liqueur un excès d'ammoniaque, on voit se déposer une poudre blanche cristalline lourde, constituée par des petits cristaux transparents qui contiennent VO^5, 2SrO, 10HO. Ces cristaux sont très solubles à froid dans l'acide azotique étendu; ils perdent leur eau quand on les chauffe et prennent alors une teinte jaune citron.

8. *Vanadates de baryte.*

1° VO^5, BaO. — Du nitrate de baryte versé dans une solution bouillante et saturée de vanadate d'ammoniaque donne un précipité blanc qui se redissout d'abord, mais qui bientôt devient permanent et remplit toute la liqueur. Il ne tarde cependant pas à changer d'aspect, diminue considérablement de volume et se rassemble au fond du vase; il se change en même temps en petits prismes incolores et transparents de vanadate neutre de baryte

$2(VO^5, BaO), 3HO$. L'eau se dégage par l'action de la chaleur, et la matière devient jaune clair; elle reprend sa couleur blanche à froid et, anhydre ou hydratée, se dissout avec facilité dans l'acide azotique étendu.

2° $3VO^5, 2BaO$. — En opérant comme il vient d'être dit, mais en ajoutant à la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, on obtient une dissolution rouge qui, après avoir été convenablement concentrée, dépose en se refroidissant des petits cristaux transparents rouge orangé, dérivant d'un prisme rhomboïdal; ils renferment

$$3VO^5, 2BaO, 14HO.$$

Ces cristaux deviennent bruns, presque noirs, en perdant leur eau sous l'action de la chaleur, puis ils fondent en un liquide très foncé qui, après refroidissement, laisse le sel anhydre sous la forme d'une substance brune à structure cristalline.

9. *Vanadates de zinc.*

VO^5, ZnO. — Un excès de nitrate de zinc ne détermine la formation d'aucun trouble dans une solution saturée de vanadate d'ammoniaque; mais, lorsqu'on élève la température, on voit apparaître un précipité blanc jaunâtre qui se transforme, par ébullition avec son eau mère, en petits cristaux brillants, jaune clair, transparents, cubiques ou ayant la forme d'un rhomboèdre très voisin du cube; ces cristaux sont facilement solubles dans l'eau et dans les acides étendus; ils perdent de l'eau quand on les chauffe; leur composition est représentée par la formule

$$VO^5, ZnO, 2HO.$$

10. *Vanadates de cadmium.*

1° $VO^5, 3CdO$. — Le nitrate de cadmium versé en excès dans une solution chaude de vanadate d'ammoniaque

y produit un précipité floconneux jaune clair; si la liqueur est très faiblement ammoniacale, ce précipité est blanc, comme celui de zinc, se transforme en petits cristaux transparents lorsqu'on le fait bouillir avec la liqueur dans laquelle il a pris naissance, et les cristaux renferment VO^5, $3CdO$.

2° $3VO^5$, CdO. — En répétant l'opération précédente et en ajoutant de l'acide acétique à la liqueur, les cristaux ou le précipité primitif se dissolvent entièrement : il reste une liqueur rouge qui, lorsqu'on la fait bouillir, dépose de petits cristaux jaune orangé très brillants, en même temps qu'elle se décolore presque entièrement : ces cristaux perdent de l'eau quand on les chauffe, et prennent alors une teinte rouge vif; ils renferment $3VO^5$, CdO, $2HO$.

11. *Vanadates de nickel.*

1° VO^5, NiO. — Il ne se produit rien quand on mêle du vanadate d'ammoniaque avec une solution d'azotate de nickel très légèrement acide; mais, en chauffant la liqueur, il ne tarde pas à se produire un précipité qui par ébullition se transforme en cristaux; ce sont de petits prismes transparents, jaune verdâtre, très solubles dans l'acide azotique étendu et qui renferment VO^5, NiO, HO.

2° $2VO^5$, NiO. — L'eau mère très faiblement acide est colorée en vert brun; après concentration et refroidissement, elle dépose de beaux cristaux transparents beaucoup plus gros que les précédents, et en même temps sa couleur s'affaiblit considérablement. Ces cristaux contiennent $2VO^5$, NiO, $3HO$.

12. *Vanadates de cobalt.*

VO^5, CoO. — Les choses se passent avec le nitrate de cobalt comme avec celui de nickel : mélangé avec une solution de vanadate d'ammoniaque, il ne donne rien à froid,

mais, en chauffant la liqueur, on y voit apparaître un précipité qui se transforme à l'ébullition en petits cristaux grenat foncé ; ce sont des prismes aplatis ou des cristaux courts et plus gros, dérivant d'un prisme rhomboïdal. Leur couleur rouge devient plus foncée quand on les chauffe, et en même temps ils perdent de l'eau ; leur composition est représentée par la formule $2(VO^5, CoO), 5HO$.

13. *Vanadates de cuivre.*

$VO^5, 2CuO$. — Une solution très étendue de sulfate de cuivre, versée dans une solution saturée de vanadate d'ammoniaque, y produit un précipité qui se redissout quand on élève la température ; un excès de sel de cuivre rend le dépôt permanent, mais il se change en cristaux quand on le fait bouillir avec la liqueur au milieu de laquelle il s'est formé. On obtient de cette façon de belles lames rhomboïdales, transparentes, jaune vert. Lavées et séchées, elles constituent une matière qui tache les doigts comme le fait l'or mussif ; la chaleur leur fait perdre de l'eau en même temps que la couleur passe au rouge brun foncé : ces cristaux contiennent $VO^5, 2CuO, 3HO$.

14. *Vanadate de plomb.*

$VO^5, 2PbO$. — On obtient un précipité volumineux jaunâtre quand on verse une solution de vanadate d'ammoniaque dans du nitrate de plomb mêlé d'acide acétique ; à l'ébullition, ce précipité diminue beaucoup de volume et se change en petits cristaux jaune de soufre, qui se rassemblent au fond du vase. Ce sont des prismes transparents terminés par des pyramides très allongées qui donnent au cristal l'apparence d'un fuseau ; ils sont fréquemment groupés en étoiles à 6 ou 8 branches ; ces cristaux sont anhydres et renferment $VO^5, 2PbO$; ils se dissolvent facilement dans l'acide azotique étendu.

15. *Vanadates d'argent.*

$VO^5, 2AgO$. — Le vanadate d'ammoniaque donne avec du nitrate d'argent en excès un volumineux précipité jaune qui devient rougeâtre quand on le fait bouillir, mais sans cristalliser comme l'ont fait les sels précédents; si, après avoir lavé et séché cette matière amorphe, on la fait digérer pendant quelque temps avec du nitrate d'argent en fusion, elle s'y dissout peu à peu. La masse, reprise par l'eau après qu'elle est refroidie, laisse des paillettes brillantes, jaune d'or, transparentes et insolubles dans ce liquide; ce sont des lames rhomboïdales ou des prismes à six pans, plus ou moins aplatis et terminés quelquefois par un pointement pyramidal : ces cristaux renferment $VO^5, 2AgO$; ils sont solubles dans l'acide azotique étendu.

Le précipité jaune primitif se dissout très facilement dans l'ammoniaque en donnant une liqueur incolore; celle-ci, abandonnée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, perd peu à peu son ammoniaque et ne tarde pas à déposer des cristaux. Ce sont des aiguilles jaunes, brillantes, ayant la forme d'un prisme hexagonal et associées en groupes étoilés ou en petits mamelons. Ces cristaux retiennent une certaine quantité d'ammoniaque qui se dégage quand on les chauffe. Leur composition est exprimée par la formule $3(VO^5, AgO), 2AzH^4O$.

16. *Vanadates doubles ammoniacaux.*

Quand on mélange une solution concentrée de vanadate d'ammoniaque rendue fortement acide par de l'acide acétique avec une solution étendue et refroidie d'un silicate alcalin, rendue acide de la même façon, puis qu'on évapore le mélange dans le vide, il se concentre d'abord et dépose de beaux cristaux : ce n'est que plus tard, quand l'évapora-

tion a duré quelque temps, que la liqueur se prend en gelée.

1° Avec le silicate de potasse, les cristaux, faciles à séparer de la liqueur mère, sont de beaux prismes rouges transparents; lorsqu'on les chauffe doucement, ils perdent de l'eau sans changer de forme, puis ils deviennent presque noirs en laissant dégager de l'ammoniaque; ils finissent par fondre quand la température s'élève jusqu'au rouge: leur composition est exprimée par la formule

$$5VO^5, KO, 2AzH^4O, 9HO,$$

qu'il est logique d'écrire

$$(2VO^5, KO), (3VO^5 2AzH^4O), 9HO$$

si l'on prend garde à ce fait que la cristallisation a lieu dans une liqueur acide; comme, dans ces circonstances, il ne se forme jamais que des sels acides, ce sel double peut être très légitimement regardé comme une combinaison de bivanadate de potasse avec du sesquivanadate d'ammoniaque.

2° Avec le silicate de soude, les choses se passent de la même façon : on peut même opérer avec des liqueurs chaudes, et celles-ci déposent déjà quelques paillettes en se refroidissant; au bout de vingt-quatre heures d'évaporation dans le vide, on obtient une cristallisation abondante de paillettes brillantes, rouge orangé, qui renferment $5VO^5, NaO, 2AzH^4O, 15HO$, que l'on écrira, par les mêmes raisons que précédemment,

$$(2VO^5 NaO), (3VO^5, 2AzH^4O), 15HO.$$

Les vanadates que nous venons d'examiner donnent lieu à quelques remarques intéressantes; tous ces composés se rapportent à quelques types bien définis et de formules simples, savoir :

$$3VO^5, MO, \quad 2VO^5, MO, \quad 3VO^5, 2MO$$

pour les sels acides,

$$VO^5, MO$$

pour les vanadates neutres;

$$VO^5, 2MO, \quad VO^5, 3MO, \quad VO^5, 4MO$$

pour les sels basiques, abstraction faite de l'eau de cristallisation dont la quantité varie avec les circonstances dans lesquelles la cristallisation s'effectue; je n'ai pas rencontré de composés plus complexes présentant en particulier la formule $5VO^5, 3MO$ indiquée par quelques auteurs. Il est à remarquer cependant que les sels doubles ammoniacaux que nous venons de décrire offriraient cette composition $5VO^5, MO, 2AzH^4O$ si l'on n'envisageait que leur formule brute; mais, comme je l'ai expliqué, ces composés, prenant naissance dans des liqueurs acides, semblent devoir être considérés comme des combinaisons d'un bivanadate avec un sesquivanadate; aussi je serais porté à penser que les sels de formule $5VO^5, 3MO$, s'ils existent, doivent être regardés comme des sels doubles constitués par le même métal, comme des combinaisons d'un bivanadate avec le sesquivanadate correspondant, et leur composition serait alors représentée par la formule $(2VO^5, MO), (3VO^5, 2MO) = 5VO^5, 3MO$.

Tous les vanadates acides sont colorés en rouge plus ou moins foncé, plus ou moins teinté d'orangé, et la plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau; parmi eux les trivanadates se montrent le plus souvent comme provenant de la décomposition des solutions de bivanadates sous l'influence de la chaleur; les vanadates neutres sont incolores quand la base n'est pas colorée elle-même. Quant aux sels basiques, ils se produisent toujours sous l'influence d'alcalis en excès; les sels alcalins, en particulier, se forment dans des circonstances tout à fait semblables; ils présentent entre eux des analogies remarquables de propriétés et de composition.

B. — Vanadates métalliques obtenus par voie sèche.

On sait que les réactions qui se passent au milieu des sels en fusion ignée sont, comme celles qui se produisent au sein des autres dissolvants, soumises à des règles générales, cas particuliers eux-mêmes des lois qui régissent tous les phénomènes de dissociation. Or, de même que l'eau dans laquelle se forment certains sels doubles peut cependant les séparer en leurs composants, de même il est possible, à l'aide d'un dissolvant en fusion ignée, d'enlever en totalité à un composé capable d'y prendre naissance un ou plusieurs de ses éléments et d'arriver par suite à de nouveaux corps qui, solubles dans la matière fondue, s'en séparent en cristaux quand on la laisse lentement refroidir. J'ai montré [1], par exemple, que, tandis que, d'une part, des wagnérites sont susceptibles de se produire, par exemple dans un mélange en fusion, d'un chlorure avec certains chlorures métalliques, d'autre part, les mêmes wagnérites sont décomposées par un mélange analogue, mais fait en proportions différentes, et l'on voit des cristaux d'apatites se former; celles-ci peuvent être détruites, à leur tour et dans des circonstances bien déterminées, par la masse en fusion qui les dissout, et l'on n'obtient plus alors qu'un sel exempt de chlore, de brome ou d'iode, souvent d'ailleurs cristallisé très nettement.

Les apatites pouvant être décomposées par le milieu dans lequel elles se forment, en modifiant les conditions d'équilibre, on trouve dans ce fait un procédé général qui permet d'obtenir par voie sèche des phosphates, des arséniates et des vanadates cristallisés.

On obtient le plus ordinairement une apatite vanadiée en chauffant de l'acide vanadique avec une proportion

---

[1] *Mémoire sur les apatites et les wagnérites* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, p. 418).

convenable de la base qu'on veut lui combiner, en prenant cette dernière sous la forme de chlorure, bromure, iodure ou fluorure, et en utilisant comme dissolvant le sel alcalin correspondant, de préférence celui de sodium, qui est le moins volatil. Or il arrive que, si l'on considère une base déterminée, la chaux par exemple, les conditions dans lesquelles se forme une apatite sont notablement différentes, selon qu'il s'agit d'un composé chloré, bromé ou iodé ; à une même température, la composition des dissolvants qu'il convient d'employer dans chacun de ces cas, pour obtenir des combinaisons analogues, est loin d'être la même ; tandis qu'il suffit d'ajouter à du sel marin une très faible quantité de chlorure de calcium pour que la masse fondue dissolve l'apatite chlorée sans la détruire, il faut employer avec les bromure et iodure de sodium des proportions plus considérables de bromure ou d'iodure de calcium. D'autre part, sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène, qui, quoi qu'on fasse, arrive toujours, au moins en petite quantité, jusqu'au bain en fusion, les chlorures, bromures et iodures métalliques se décomposent, mais à des degrés très divers, et l'acide vanadique peut se trouver en présence de proportions très variables de bases libres. On comprend bien alors qu'en employant tantôt des chlorures, tantôt des bromures ou des iodures, on puisse arriver à des vanadates de diverses compositions.

1. *Vanadate de baryte.*

VO^5, BaO. — On l'obtient en chauffant de l'acide vanadique avec du bromure de sodium contenant une très faible quantité de bromure de baryum. L'acide tout entier se transforme en petits cristaux transparents, brillants, un peu jaunâtres et faiblement solubles dans l'eau, à laquelle ils donnent une teinte jaune clair. Ils fondent au rouge en un liquide brun foncé qui se prend par refroidissement en masse rouge.

2. *Vanadate de strontiane.*

$VO^5, 3SrO$. — Paillettes transparentes, légèrement colorées en jaune, qui se produisent quand on chauffe de l'acide vanadique avec un mélange d'iodures de sodium et de strontium ; s'il reste un peu d'acide inattaqué, mêlé avec les cristaux, une seconde chauffe dans les mêmes conditions fournit le sel à l'état de pureté.

3. *Vanadate de zinc.*

$VO^5, 2ZnO$. — Quand on traite par l'eau la masse fondue que l'on obtient en chauffant de l'acide vanadique avec un mélange de 5 parties de bromure de sodium pour 1 de bromure de zinc, la dissolution des bromures est colorée en jaune et contient du vanadium, et il reste des prismes rouge orangé dont les extrémités sont fréquemment brisées. Ces cristaux fondent au rouge en un liquide très foncé qui se prend en masse radiée par le refroidissement.

4. *Vanadate de cadmium.*

VO^5, CdO. — Il se produit avec le chlorure de cadmium et dans les mêmes conditions que le sel de zinc; ce sont de belles aiguilles fines, transparentes, brillantes et légèrement jaunâtres, qui fondent quand on les porte au rouge vif.

5. *Vanadate de nickel.*

$VO^5, 3NiO$. — Il prend naissance quand on chauffe une petite quantité d'acide vanadique et de bromure de nickel avec un grand excès de bromure de sodium; après lavage à l'eau et traitement par l'acide nitrique étendu, il reste de belles aiguilles prismatiques vertes, transparentes quand elles sont minces. Ces prismes, généralement terminés par un pointement net, sont quelquefois aplatis

de manière à présenter l'apparence de tables; ces cristaux, infusibles au rouge blanc, ne se dissolvent pas, même à chaud, dans l'acide nitrique; le carbonate de potasse en fusion ne les attaque qu'avec lenteur, mais ils se dissolvent facilement dans le bisulfate de potasse fondu.

6. *Vanadate de manganèse.*

$VO^5, 2MnO$. — Quand on fond de l'acide vanadique avec un mélange à parties égales de bromure de sodium et de manganèse, la masse, lentement refroidie et traitée par l'eau, abandonne de magnifiques cristaux; ce sont de grandes aiguilles brunes, très brillantes et très fragiles, qui atteignent $0^m,01$ de longueur quand on opère sur une centaine de grammes du mélange de bromures; elles se dissolvent difficilement, et seulement à chaud, dans l'acide nitrique étendu, laissant quelquefois un faible résidu de bioxyde de manganèse.

7. *Vanadate de plomb.*

$2VO^5, PbO$. — Il se présente sous la forme de petits cristaux jaunes, transparents et courts, qui se déposent dans l'action d'un mélange d'iodures de plomb et de sodium sur de l'acide vanadique. Il se colore en rouge au contact de l'acide nitrique étendu, qui le dissout avec une grande facilité.

Ces quelques exemples suffisent à montrer qu'en profitant de la décomposition des apatites vanadiées, on peut obtenir par voie sèche un grand nombre de vanadates sous la forme de cristaux; ceux-ci restent petits lorsque, le sel étant facilement fusible, la cristallisation dans le dissolvant en fusion ne peut commencer qu'à une température déjà peu élevée, et s'effectue alors en un temps relativement court. On remarquera que les vanadates obtenus

par ce procédé rentrent tous dans les mêmes types de formules que les sels préparés par voie humide.

II. — Combinaisons de l'acide vanadique avec les bases organiques.

1. *Vanadates de méthylamine.*

1° *Vanadate neutre.* — Quand on traite de l'acide vanadique soluble par un excès d'une solution de méthylamine, on obtient après filtration une liqueur incolore ou faiblement jaune, à réaction très alcaline; concentrée dans le vide, elle donne lieu à une belle cristallisation d'aiguilles transparentes, incolores, qu'on débarrasse de l'eau mère un peu visqueuse qui les imprègne en les abandonnant quelque temps sur des plaques de porcelaine poreuse; ces cristaux, très solubles dans l'eau, brunissent quand on les chauffe, deviennent presque noirs, puis donnent lieu à une flamme légère et peu éclairante en laissant un résidu d'acide vanadique; ils constituent le vanadate neutre de méthylamine répondant à la formule

$$VO^5, \{ C^2H^2(AzH^3)HO \}, 2HO.$$

2° *Bivanadate.* — Si l'on ajoute de l'acide acétique à la liqueur, au lieu d'y laisser un excès d'alcali, il se forme un précipité rouge qui se dissout dans une plus grande quantité d'acide en donnant une solution rouge; celle-ci donne, quand on l'évapore dans le vide, de beaux cristaux rouges ayant la forme d'un prisme rhomboïdal et contenant $2VO^5, \{ C^2H^2(AzH^3)HO \}, 4HO$.

Ces cristaux se réduisent facilement en une poudre jaune orangé devenant vermillon foncé quand on la chauffe doucement; à température plus élevée, elle s'enflamme, comme le vanadate neutre, en laissant de l'acide vanadique comme résidu.

2. *Vanadates d'éthylamine.*

1° *Vanadate neutre.* — L'éthylamine donne des sels tout comparables aux précédents. L'acide vanadique soluble, traité par un excès de cette base, forme une liqueur jaunâtre, très alcaline et qui filtre avec une lenteur extrême; concentrée dans le vide, elle devient sirupeuse, puis elle dépose des petits cristaux incolores, transparents, déliquescents et, pour cette raison, assez difficiles à débarrasser de leur eau mère, qui est très épaisse; ils sont extrêmement solubles dans l'eau et brunissent à la surface, sous l'influence de la lumière; leur composition est celle du sel neutre VO^5, $[C^4H^4(AzH^3)HO]$, $4HO$.

Cette matière devient jaunâtre quand on la chauffe, puis elle bouillonne en dégageant des gaz inflammables, et finalement elle éprouve une décomposition totale en laissant un résidu d'acide vanadique.

2° *Bivanadate.* — Quand on mélange de l'acide acétique à la solution d'acide vanadique dans l'éthylamine, on obtient une liqueur rouge qui dépose, lorsqu'elle a été suffisamment concentrée, de beaux prismes rouges renfermant $2VO^5$, $[C^4H^4(AzH^3)HO]$, HO. Ces cristaux sont faciles à réduire en une poudre orangée qui devient rouge foncé quand on la chauffe, puis elle brûle comme de l'amadou et il reste de l'acide vanadique comme résidu.

La méthylamine et l'éthylamine se comportent donc comme la potasse en présence de l'acide vanadique; les sels neutres sont très solubles, comme le vanadate neutre de potasse; ils s'écartent en cela complètement du vanadate neutre d'ammoniaque, fort peu soluble, comme on le sait, dans l'eau froide.

3. *Vanadates d'aniline.*

1° *Vanadate neutre.* — Quand on mélange deux solutions froides, l'une de vanadate d'ammoniaque, l'autre de chlorhydrate d'aniline, contenant équivalents égaux de ces deux sels, on obtient une liqueur rouge à laquelle on ajoute, goutte à goutte, de l'aniline, en agitant constamment tant que cette base se dissout; si les liqueurs sont un peu concentrées, il se dépose bientôt de petits cristaux jaunâtres, mais il ne se produit rien dans les liqueurs étendues. Quand l'aniline cesse de se dissoudre et qu'après une agitation prolongée il en reste un excès, on filtre et l'on obtient une liqueur jaune qu'on évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique. A mesure qu'elle se concentre, elle perd de l'aniline, qui cristallise à l'état de sulfate sur les bords du vase qui renferme l'acide sulfurique, et, quand la dissolution est réduite à un petit volume, elle commence à déposer des cristaux, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque, qui a pris naissance par double décomposition, reste dissous ou grimpe le long des parois du vase; les cristaux formés sont rougeâtres, ils perdent de l'eau quand on les chauffe, puis de l'aniline; leur composition est celle d'un vanadate neutre

$$VO^5, C^{12}H^7Az, 2HO.$$

2° *Sesquivanadate.* — Si, dans l'opération précédente, au lieu d'ajouter de l'aniline au mélange des deux dissolutions, de manière à en avoir un excès, on n'en ajoute que quelques gouttes, on obtient une liqueur rouge brun qui dépose, au bout de quelques heures, des aiguilles brillantes brunâtres, longues et minces; elles ne changent pas d'aspect quand on les chauffe doucement; mais, à plus haute température, elles deviennent noires et brûlent en laissant de l'acide vanadique; leur composition est exprimée par la formule $3VO^5, 2C^{12}H^7Az, 18HO$.

3° *Bivanadate.* — Un mélange de deux dissolutions chaudes et à équivalents égaux de vanadate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'aniline donne un léger dépôt verdâtre qu'on sépare par le filtre et une liqueur rouge à réaction franchement acide. En se refroidissant, elle donne un dépôt de belles aiguilles jaunes, groupées en houppes étoilées et qui se colorent à la surface quand on les laisse exposées à la lumière; elles perdent de l'eau quand on les chauffe doucement, et deviennent alors de plus en plus foncées; elles se décomposent totalement au rouge et laissent, après calcination, de l'acide vanadique fondu. Leur composition est exprimée par la formule

$$2VO^5, C^{12}H^7Az, 8HO;$$

les trois quarts de l'eau se dégagent aux environs de 100°.

4. *Vanadate de cinchonine.*

Lorsqu'on mélange, à équivalents égaux, du vanadate d'ammoniaque et du chlorhydrate de cinchonine en solutions concentrées et chaudes, la liqueur se trouble immédiatement; des gouttes huileuses se séparent et se réunissent en gouttes plus grosses qui s'attachent aux parois du vase et ne tardent pas à cristalliser; il se forme à l'intérieur des gouttes de longues aiguilles qui les traversent, qui s'enchevêtrent, et le tout finit par se solidifier en une masse cristalline jaunâtre, très facile à réduire en une poudre jaune clair et très peu soluble dans l'eau bouillante qui, en se refroidissant, dépose, sous la forme de cristaux blancs, presque tout ce qu'elle avait dissous. Si l'on mélange, au contraire, deux solutions bouillantes et étendues, on n'observe rien tout d'abord; mais il se dépose, par refroidissement, de belles aiguilles blanches, brillantes, transparentes, ayant, le plus souvent, la forme de lames rectangulaires allongées, qui se rassemblent en belles houppes blanches. Ces aiguilles, aussi bien que la

matière compacte, sont constituées par du vanadate neutre de cinchonine; leur composition conduit à leur assigner la formule $VO^5, C^{40}H^{24}Az^2O^2$.

5. *Vanadate de strychnine.*

Il se produit, dans des circonstances analogues, lorsqu'on mélange des dissolutions étendues et bouillantes renfermant équivalents égaux de chlorhydrate de l'alcaloïde et de vanadate ammoniacal; on obtient un faible précipité jaune et une liqueur incolore qui dépose des cristaux en se refroidissant. Ce sont de petites lames incolores, transparentes, hexagonales irrégulières, deux des côtés étant très peu développés, ce qui donne à la lame l'aspect d'un trapèze dont deux angles, adjacents à l'une des bases, sont coupés par une très petite face. Les cristaux sont parfois des prismes hexagonaux : ils se boursouflent quand on les chauffe, puis brûlent avec une flamme fuligineuse en laissant de l'acide vanadique; ils renferment $VO^5, C^{42}H^{22}Az^2O^4$.

6. *Vanadate de quinine.*

L'action du vanadate d'ammoniaque sur le chlorhydrate de quinine donne lieu à un précipité blanc soluble dans une grande quantité d'eau bouillante. Le mélange des deux sels étant fait à équivalents égaux, on obtient une liqueur incolore qui se trouble en refroidissant et donne un dépôt blanc formé de très petits cristaux fort peu nets. Ces cristaux se dissolvent très facilement dans l'alcool, en donnant une solution jaune que l'eau précipite en séparant le sel sous la forme de gouttelettes huileuses. Ils se boursouflent quand on les chauffe et fondent en un liquide noir qui brûle avec une flamme très fuligineuse; ils renferment $VO^5, C^{40}H^{24}Az^2O^4$.

7. *Vanadate de morphine.*

En mélangeant deux solutions étendues et bouillantes, l'une de chlorhydrate de morphine, l'autre de vanadate d'ammoniaque pris à équivalents égaux, on obtient une liqueur jaune qui se trouble pendant qu'elle se refroidit; elle dépose des flocons jaune verdâtre, formés par la réunion de cristaux transparents, très petits, qui renferment $VO^5, C^{34}H^{19}AzO^6$; la liqueur mère, filtrée, puis évaporée dans le vide, donne naissance à un dépôt de même nature.

IV. — Action de l'acide vanadique sur les acides hydrogénés.

Les hydracides de la famille du chlore, employés en dissolution, jouent le rôle de réducteurs vis-à-vis de l'acide vanadique; ils donnent naissance à divers composés que nous examinerons successivement.

1. *Acide iodhydrique.*

Quand on verse de l'acide iodhydrique dans une dissolution chaude d'acide vanadique soluble, on observe immédiatement la formation d'un dépôt très foncé et la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode. Si l'acide iodhydrique est en excès, le dépôt vert disparaît tout entier, et la liqueur, bouillie pendant quelque temps pour rendre l'attaque absolument complète, laisse échapper d'abondantes vapeurs d'iode; cependant, elle reste très fortement colorée par de l'iode dissous à la faveur de l'acide iodhydrique, et, si l'on évapore la liqueur en cet état, le produit qui se dépose est mélangé de cristaux d'iode qu'il est impossible d'en séparer. Il n'en est plus de même si l'on traite d'abord la liqueur par de l'argent en poudre : tout l'iode libre passe à l'état d'iodure d'argent; celui-ci se précipite complètement quand on étend d'eau le liquide con-

centré, et il reste, après filtration, une dissolution bleu verdâtre qu'on évapore dans le vide. Sa couleur devient plus foncée à mesure que la concentration augmente; elle finit par devenir brune, puis elle laisse déposer une masse cristalline radiée, presque noire et très déliquescente; on la débarrasse de son eau mère par un séjour prolongé dans l'air sec sur de la porcelaine poreuse, et leur composition s'accorde alors avec la formule $2VO^3I, 3HI, 20HO$.

Cette substance, abandonnée pendant plusieurs jours dans le vide, perd de l'acide iodhydrique; elle ne fume plus à l'air et contient alors $VO^3I, HI, 8HO$.

Les composés ainsi obtenus sont bien des dérivés de l'acide hypovanadique VO^4 et non pas de l'oxyde VO^3; on peut s'en assurer de plusieurs manières :

1° En dosant, à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfureux, la quantité d'iode mise en liberté quand on traite par un excès d'acide iodhydrique un poids déterminé d'acide vanadique hydraté. On tient compte, par un premier dosage, de la faible quantité d'iode libre que renferme l'acide iodhydrique employé qui n'est jamais incolore, et l'on constate que la dissolution de $1^{éq}$ d'acide vanadique dans un excès d'acide iodhydrique donne lieu à la mise en liberté de $1^{éq}$ d'iode; on a donc, abstraction faite de l'eau,

$$VO^5 + HI = VO^4 + HO + I;$$

mais l'acide hypovanadique hydraté, se trouvant en contact avec un excès d'acide iodhydrique, donne lieu à une action secondaire de laquelle résulte un oxyiodure

$$VO^4 + HI = VO^3I + HO,$$

sans réduction nouvelle. Enfin, cet oxyiodure, dérivé de VO^4, s'unit à une quantité plus ou moins considérable d'acide iodhydrique; on a donc, en somme, pour l'ensemble de la réaction accomplie en présence de l'eau :

$$2VO^5 + 7HI = 2VO^3I, 3HI + 2I + 4HO$$

ou

$$VO^5 + 3HI = VO^3I, HI + 2HO + I,$$

selon qu'on obtient la première combinaison ou la seconde.

2° Les cristaux sont très solubles dans l'eau. La solution, traitée par un excès d'ammoniaque, donne un précipité vert foncé qu'on peut laver à l'eau froide sans qu'il se dissolve sensiblement, jusqu'à ce que tout sel ammoniacal ait disparu de la liqueur. A mesure que la purification s'effectue, la solubilité de la matière verte augmente; l'eau de lavage devient verte quand la purification est achevée et le précipité traité par l'eau bouillante donne une solution vert foncé qui dépose des petits cristaux verts quand on l'évapore dans le vide. Ces cristaux ont la composition $VO^4, 2AzH^4O$ d'un hypovanadate d'ammoniaque; leur dissolution, exposée à l'air, devient peu à peu incolore en absorbant de l'oxygène et donnant du vanadate ammoniacal.

Ainsi, la réduction de l'acide vanadique par l'acide iodhydrique, dans les conditions qui viennent d'être exposées, ne va pas au delà de la perte de $1^{éq}$ d'oxygène.

Le précipité vert qui se forme au commencement de l'opération tient à ce que le premier effet de la solution d'acide iodhydrique est de précipiter l'acide vanadique soluble en le ramenant à la seconde forme, peu soluble dans l'eau. La coloration verte, qui se produit d'ailleurs dans beaucoup d'autres circonstances, est due à une altération tout à fait superficielle, qui ne change pas la composition de la matière, qui n'est que de l'acide vanadique précipité.

2. *Acide bromhydrique.*

Une solution de cet acide, versée dans une solution rouge d'acide vanadique soluble, commence par le précipiter en flocons jaune verdâtre appartenant à la seconde va-

riété peu soluble. Avec un excès d'acide bromhydrique les flocons se dissolvent quand on chauffe doucement et l'on obtient une liqueur vert brun chargée de brome. Celui-ci se dégage peu à peu par l'ébullition et l'on obtient bientôt une liqueur bleue, semblable à celle qu'on a obtenue avec l'acide iodhydrique une fois que tout l'iode libre a été éliminé. Cette dissolution, évaporée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique et de potasse (cette dernière destinée à absorber l'acide bromhydrique qui peut se dégager), se fonce peu à peu et finit par déposer des cristaux vert foncé très déliquescents. Ils se dissolvent dans l'eau, en donnant une liqueur bleu verdâtre lorsqu'elle est étendue, vert foncé quand elle est concentrée. Leur composition répond à la formule $VO^3Br, HBr, 7HO$. Leur solution se comporte avec l'ammoniaque comme le composé iodé correspondant. L'action de l'acide vanadique hydraté sur un excès d'acide bromhydrique dissous peut donc être représentée par la relation

$$VO^5 + 3HBr = VO^3Br, HBr + 2HO + Br.$$

3. *Acide chlorhydrique.*

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ajoutées à une solution chaude d'acide vanadique soluble déterminent la précipitation de cet acide sous la forme d'un dépôt ocreux, et la liqueur se prend en masse; le dépôt se dissout graduellement sans changer d'aspect quand on chauffe la matière après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique en excès, et il se dégage du chlore; il reste finalement une liqueur jaune clair. Celle-ci se comporte comme les précédentes: quand on l'évapore dans le vide, sa couleur devient de plus en plus foncée, à mesure que la concentration devient plus grande, jusqu'à ce que la teinte soit brun foncé. La cristallisation est difficile et n'a lieu que lorsqu'on opère sur une quantité notable d'acide va-

nadique; avec peu de liqueur, on n'obtiendrait qu'un enduit desséché, presque noir, les cristaux sont très confus et de couleur très foncée, ils se dissolvent dans l'eau en lui communiquant une coloration vert-bouteille; l'acide chlorhydrique a disparu en totalité pendant l'évaporation dans le vide en présence de potasse et les cristaux renferment $VO^3Cl, 4HO$; ils sont donc constitués par un oxychlorure hydraté dérivant encore de l'acide hypovanadique.

4. *Acide fluorhydrique.*

L'acide vanadique hydraté se dissout avec un grand dégagement de chaleur dans l'acide fluorhydrique concentré en donnant une liqueur vert clair, présentant la même teinte qu'une solution étendue d'un sel de nickel; cette liqueur concentrée à chaud devient brun foncé lors même qu'elle contient encore un grand excès d'acide fluorhydrique; évaporée dans le vide au-dessus de potasse, elle se réduit à une masse verte, à cassure cristalline; cette matière ne fume plus à l'air, comme le faisait la dissolution, elle est déliquescente et soluble dans l'eau à laquelle elle communique sa couleur verte; la solution ainsi obtenue contient de l'acide fluorhydrique libre, car elle dissout une certaine quantité d'oxyde d'argent qui passe à l'état de fluorure soluble, ce qui permet de doser l'acide fluorhydrique libre renfermé dans la matière considérée; celle-ci perd de l'eau et de l'acide fluorhydrique quand on la chauffe, en laissant un résidu d'acide vanadique : sa composition est exprimée par la formule $VO^5, HFl, 2HO$.

Lorsque, au lieu de concentrer d'abord à chaud la dissolution chargée d'un excès d'acide fluorhydrique, on l'évapore sur de la potasse à la température ordinaire, la couleur verte ne tarde pas à être remplacée par une teinte brune, et l'on obtient, après évaporation, une substance verte, soluble dans l'eau froide et perdant de l'eau et de

l'acide fluorhydrique quand on la soumet à l'action de la chaleur; cette matière, qui renferme plus d'acide fluorhydrique que la précédente, contient $2VO^5, 5HFl, 4HO$.

L'acide fluorhydrique ne se comporte donc pas, en présence de l'acide vanadique, comme le font les hydrates précédemment examinés : on comprend d'ailleurs qu'il ne puisse y avoir dégagement de fluor qui décompose l'eau avec une extrême énergie; l'acide vanadique se combine purement et simplement à l'acide fluorhydrique, comme il fait avec un grand nombre d'acides oxygénés.

V. — Action de l'acide vanadique sur les sels haloïdes alcalins.

Nous venons de voir que le fait saillant de l'action des hydracides sur l'acide vanadique est une action réductrice (l'acide fluorhydrique étant laissé en dehors) qui donne naissance à des composés dérivés de l'acide hypovanadique. Les sels alcalins de ces acides se comportent d'une façon tout analogue, réduisent l'acide vanadique et donnent encore des produits dérivés de VO^4.

1. *Iodure de potassium.*

1° Si l'on mélange deux solutions chaudes, l'une d'acide vanadique soluble, l'autre d'iodure de potassium, le tout se prend en une masse qui redevient liquide quand on l'agite, il se produit une liqueur rouge, chargée d'iode, et un précipité vert chatoyant et cristallin; celui-ci, lavé à l'eau froide jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'iodure de potassium, puis séché dans le vide, présente la composition d'un hypovanadate de potasse $2VO^4, KOHO$.

La liqueur chargée d'iode et contenant encore un excès d'iodure alcalin ne change pas d'aspect quand on la fait bouillir; fortement concentrée, elle dépose en se refroidissant de petits cristaux de vanadate de potasse

$$VO^5, 2KO;$$

l'iodure de potassium est donc oxydé en même temps que l'acide vanadique est réduit; la réaction peut être représentée par la formule

$$5VO^5 + 4KI = 2(2VO^4, KO) + VO^5, 2KO + 4I.$$

2° Si, au lieu d'opérer en présence de l'eau, on fond ensemble dans un creuset de porcelaine couvert, pour éviter l'accès de l'oxygène de l'air, un mélange d'acide vanadique avec un excès d'iodure de potassium, on observe un abondant dégagement d'iode; la masse refroidie est noire et brillante; traitée par l'eau tiède, elle donne une solution jaune orangé et une matière vert foncé cristallisée qui, débarrassée de toute trace d'iodure alcalin par des lavages, contient $2VO^4, KO$.

La liqueur évaporée dépose des paillettes de vanadate de potasse $VO^5, KO, 6HO$. La réaction de l'acide vanadique au rouge sur l'iodure de potassium est donc toute semblable à celle qui s'accomplit en présence de l'eau; on a

$$3VO^5 + 2IK = 2VO^4 KO + VO^5 KO + 2I.$$

2. *Bromure de potassium.*

1° Si l'on verse une solution de bromure de potassium dans une solution bouillante d'acide vanadique soluble, ce dernier se précipite en flocons rouges qui deviennent jaune verdâtre quand on fait bouillir la liqueur quelques instants, et l'on obtient par filtration un liquide incolore, ne renfermant que des traces de vanadium; le précipité, bien lavé, est de l'acide vanadique dont la couleur verdâtre est due à une altération très légère et toute superficielle; l'acide soluble a été précipité par le bromure alcalin et ramené à la seconde variété peu soluble, mais il n'a subi aucune réduction; c'est qu'en effet le bromure de potassium est bien plus stable que l'iodure, la formation de ce dernier dissous, et à partir de ses éléments, ne dé-

gageant que $80^{Cal},1$, tandis que la formation du bromure de potassium, dans les mêmes conditions, en dégage 95.

2° Il n'en est plus de même si l'on opère à température élevée. Si l'on fond dans un creuset fermé un mélange de bromure de potassium et d'acide vanadique, on constate un dégagement de vapeurs de brome; le poids de la matière refroidie a diminué et, si on la traite par l'eau, on obtient, d'une part, une liqueur jaune qui dépose par concentration quelques cristaux de vanadate de potasse, et, d'autre part, un résidu soluble; ce dernier contient de l'acide vanadique inaltéré que l'on peut lui enlever en le traitant par l'ammoniaque, et il reste des paillettes brillantes, vert foncé, d'hypovanadate de potasse; la réaction fournie à chaud par le bromure de potassium est donc toute semblable à celle que donne l'iodure, mais elle est beaucoup plus lente, ce que l'on comprend aisément si l'on remarque que la chaleur de formation d'un équivalent de bromure de potassium anhydre est de 15^{Cal} supérieure à celle que dégage l'iodure de potassium en se formant dans les mêmes conditions.

3. *Chlorure de potassium.*

1° Une solution rouge et chaude d'acide vanadique précipite en flocons rouge ocreux quand on lui mélange une solution saturée de chlorure de potassium, et ce dépôt ne change pas d'aspect quand on fait bouillir la liqueur; c'est de l'acide vanadique ramené à sa seconde forme, peu soluble dans l'eau, mais resté inaltéré; la liqueur ne renferme pas de vanadium.

2° Quand on fond de l'acide vanadique avec du chlorure de potassium dans un creuset fermé, l'attaque est excessivement lente et la majeure partie de l'acide reste inattaquée; on observe cependant la formation d'une faible quantité d'hypovanadate $2VO^4, KO$, et l'eau de la-

vage renferme quelques traces de vanadate de potasse. On se rend compte de ce phénomène en observant que la chaleur de formation du chlorure de potassium est notablement supérieure à celle du bromure; il n'est donc pas surprenant de voir les sels fondus donner lieu à la même réaction, mais celle-ci, très rapide avec l'iodure, l'est bien moins avec le bromure; elle devient excessivement faible et lente avec le chlorure de potassium.

4. *Cyanure de potassium.*

La chaleur de formation du cyanure de potassium est, que l'on considère les sels solides ou dissous, très notablement inférieure à celle de l'iodure de potassium; on doit donc s'attendre à le voir réduire l'acide vanadique plus énergiquement que cet iodure, et c'est en effet ce que l'expérience vérifie.

1° Quand on ajoute peu à peu de l'acide vanadique soluble à une solution bouillante de cyanure de potassium pur, on le voit d'abord se dissoudre en donnant une liqueur incolore et il se dégage en même temps un mélange d'azote et d'acide carbonique; si l'on continue jusqu'à ce que le dégagement gazeux ait cessé, le cyanure alcalin est alors totalement détruit s'il y a excès d'acide vanadique; la liqueur filtrée est rouge, et il reste comme résidu un précipité verdâtre contenant de l'acide vanadique inattaqué. Ce dépôt, bouilli avec un excès de cyanure, s'y dissout entièrement en donnant une liqueur vert foncé qui, évaporée dans le vide, donne d'abord des cristaux de cyanure de potassium colorés en vert par la substance que la liqueur tient en dissolution, puis un dépôt vert renfermant de l'hypovanadate de potasse.

Quant à la liqueur rouge, elle donne, quand on l'évapore, des cristaux de vanadate de potasse. Ainsi, quand l'acide vanadique est en excès, le cyanure est totalement

détruit, et l'acide vanadique passe en partie à l'état d'oxyde VO^4 qui reste mélangé à l'excès d'acide vanadique; on a

$$7VO^5 + KC^2Az = 5VO^4 + 2VO^5,KO + 2CO^2 + Az.$$

Mais, quand c'est le cyanure alcalin qui domine, une partie de ce corps reste inaltérée, tandis que tout l'acide vanadique est réduit

$$5VO^5 + KC^2Az = 3VO^4 + 2VO^4,KO + C^2O^4 + Az;$$

la réduction va même plus loin et donne toujours lieu à la formation d'une certaine quantité de l'oxyde VO^3.

2° Ce dernier oxyde prend seul naissance quand on fond de l'acide vanadique avec un excès de cyanure de potassium; la masse fondue, reprise par l'eau froide, laisse une substance vert foncé, cristalline, immédiatement attaquée à froid par l'acide azotique, avec dégagement de vapeurs rouges, et qui n'est autre que l'oxyde VO^3,

$$5VO^5 + 2KC^2Az = 5VO^3 + 4CO^2 + 2Az + 2KO.$$

Les sels haloïdes correspondants de soude et d'ammoniaque donnent lieu à des réactions du même genre que celles que nous venons d'examiner.

FLUORURES ALCALINS.

Nous avons montré ailleurs (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 967) que les apatites fluorées renfermant du vanadium peuvent être obtenues par une méthode générale en chauffant, par exemple, un mélange fait en proportions convenables d'acide vanadique avec du chlorure de potassium et un fluorure métallique; mais le rendement est toujours bien au-dessous de celui qu'indiquerait la réaction exprimée par la formule théorique. C'est qu'en effet l'acide vanadique réagit bien sur le fluorure pour donner des apatites; mais il agit encore d'une autre manière en donnant avec lui des combinaisons particulières que l'eau dissout:

l'acide vanadique disparaît en partie sous cette forme et le rendement en apatite se trouve, de ce fait, notablement diminué. On étudie facilement les combinaisons solubles en se plaçant dans des conditions différentes de celles qui conviennent à la formation des apatites, et cela tout simplement en faisant réagir de l'acide vanadique sur un fluorure métallique pur.

3. *Fluorure de potassium.*

1° Quand on fond de l'acide vanadique en excès avec du fluorure de potassium pur dans un creuset de platine, fermé de manière à éviter autant que possible l'accès de l'air, les deux matières se combinent avec un dégagement de chaleur qui rend incandescents les fragments d'acide vanadique. Si, après que tout est fondu, on laisse refroidir le creuset, on obtient une masse rouge brique que l'eau, froide ou chaude, désagrège peu à peu, en donnant une dissolution rouge, comme du bichromate de potasse et un résidu. La liqueur dépose, en se refroidissant, de petits cristaux orangés, puis ensuite un mélange de ces mêmes cristaux avec d'autres plus gros. Les premiers sont des paillettes rouge orangé, brillantes, qui fondent aisément en un liquide presque noir et renferment

$$3VO^5, KFl, 5HO;$$

les seconds sont de gros prismes transparents, rouges, et dérivant d'un prisme rhomboïdal; ils contiennent

$$4VO^5, KFl, 8HO.$$

Le résidu rouge foncé, épuisé par l'eau chaude, laisse de l'acide vanadique, et la dissolution obtenue ne tarde pas à déposer des paillettes minces, rouge orangé, de sesquivanadate de potasse $3VO^5, 2KO, 18HO$. Elles proviennent de ce que, malgré les précautions prises, une certaine quantité d'air a pu arriver jusqu'à la matière en

fusion, ce qui modifie les résultats, comme nous le verrons plus bas.

On évite mieux le contact de l'air en plaçant le creuset de platine sur une petite couche d'amiante, au fond d'un long tube de verre. L'acide vanadique se dissout encore, avec dégagement de lumière, dans le fluorure fondu, et il se dégage des traces d'eau et de matières fluorées qui attaquent faiblement le verre un peu au-dessus du creuset. Ce dégagement de substances volatiles ne fait perdre, d'ailleurs, que 1 à 2 pour 100 du poids des matières employées; le creuset refroidi contient une masse cristalline d'un beau rouge qui, traitée par l'eau, donne une solution de même couleur; celle-ci dépose d'abord des cristaux rouges à reflets dorés qui renferment $3VO^5, KFl, 5HO$. Après avoir été concentrée à chaud, l'eau mère donne, en se refroidissant, de petits prismes rouge-rubis mêlés avec des cristaux jaune-citron bien moins solubles : les premiers renferment $3VO^5, 2KFl, 6HO$, les seconds sont anhydres et contiennent $VO^5, 2KFl$.

On voit que les cristaux formés les premiers contiennent plus d'acide vanadique et que les derniers sont plus riches en fluorure. Traités à chaud par de l'acide sulfurique, tous ces cristaux dégagent de l'acide fluorhydrique et se dissolvent dans l'acide en excès en laissant une liqueur rouge, devenant jaune verdâtre quand on l'étend de beaucoup d'eau.

2° Les choses se passent d'une manière un peu différente quand c'est le fluorure de potassium qui domine. L'acide vanadique disparaît encore très vite dans le sel alcalin en fusion, et il laisse, après refroidissement, une masse grenue non plus rouge, mais jaune clair. Traitée par l'eau froide, elle donne d'abord une solution incolore saturée de fluorure de potassium et ne renfermant pas de vanadium; puis, à mesure que ce sel disparaît et qu'on renouvelle l'eau de lavage, la liqueur commence à jaunir.

En traitant, à ce moment, le résidu par une quantité d'eau chaude insuffisante pour tout dissoudre, on obtient une solution jaune un peu orangée, qui dépose, en se refroidissant, des paillettes orangées larges et minces du composé $2VO^5$, KFl, 8HO. L'eau mère évaporée dans le vide donne de petits cristaux orangés dont la composition est d'accord avec la formule $3VO^5$, 2KFl, 4HO. Le résidu se dissout en totalité dans une quantité d'eau suffisante : il donne une liqueur jaune clair qui dépose, quand on l'évapore dans le vide, de petits cristaux jaune-citron renfermant VO^5, 2KFl, 3HO.

Avec un grand excès de fluorure fondu, le triple au moins du poids de l'acide vanadique employé, on obtient encore, après fusion et refroidissement, une masse jaune-citron clair qui cède d'abord à l'eau son fluorure de potassium, puis donne une liqueur jaune à froid. Celle-ci devient incolore quand on la chauffe, même en présence d'un excès de matière non dissoute; elle reprend sa teinte jaune, plus ou moins orangé, en refroidissant. Elle dépose d'abord de belles lames très brillantes, larges et minces, d'un jaune un peu orangé, et qui renferment

$$3VO^5, KFl, 5HO;$$

l'eau mère perd sa teinte et devient jaune verdâtre très clair quand on la chauffe, puis elle dépose de petits cristaux blancs, faiblement teintés de vert, contenant

$$VO^5, 4KFl, 3HO.$$

Séparée des cristaux, la liqueur redevient jaune en refroidissant et donne, au bout de quelques heures, des cristaux jaune-citron dont la composition est exprimée par l'une des formules $3(VO^5, 2KFl)$, 2HO ou VO^5, 2KFl, suivant la température à laquelle ils se sont déposés.

3° Dans les opérations qui précèdent, nous nous sommes efforcé d'empêcher l'arrivée de l'oxygène atmosphérique

jusqu'à la matière en fusion; on peut, au contraire, favoriser l'accès de l'air et, pour cela, chauffer le mélange dans une capsule largement ouverte. Si l'on fond, dans ces conditions, un mélange de fluorure de potassium avec un excès d'acide vanadique, celui-ci se dissout encore avec rapidité, il se dégage quelques vapeurs acides; et si, après avoir maintenu le bain fondu au contact de l'air pendant quelque temps, on le laisse refroidir, on obtient une masse rouge orangé, très fragile, à cassure résineuse. Cette matière, épuisée par l'eau chaude, se désagrège et donne une belle solution, rouge comme du bichromate de potasse qui, en se refroidissant, dépose des cristaux de bivanadate de potasse. En concentrant l'eau mère, on obtient une nouvelle quantité de ce sel et une liqueur mère qui, jaune à froid, devient presque incolore quand on la chauffe; elle donne alors de petits cristaux jaune-citron du composé $VO^5, 2KFl$.

4° Les choses se passent d'une manière analogue quand le fluorure est en excès : le mélange, calciné au contact de l'air, fond en un liquide brun foncé, non transparent, qui se solidifie en une masse jaune-citron. Celle-ci, traitée par l'eau froide, abandonne d'abord du fluorure de potassium, qui se dissout en une liqueur incolore dans laquelle les composés vanadiés sont très peu solubles, et, quand la majeure partie du fluorure a été enlevée par des quantités d'eau successives, on obtient une liqueur jaune rouge qui dépose des cristaux de bivanadate de potasse, puis une solution, presque incolore à chaud et jaune à froid, qui donne, en se refroidissant, de petits cristaux blanc jaunâtre du composé $VO^5, 4KFl, 2HO$.

5° Ainsi, l'acide vanadique se combine avec le fluorure de potassium pour donner divers composés plus ou moins riches en fluorure; ce sont, du reste, les mêmes corps qui prennent naissance lorsqu'on opère à l'abri de l'air ou au contact de l'atmosphère; mais, dans ce dernier cas, l'oxy-

gène vient former une certaine quantité de potasse qui s'unit avec une partie de l'acide vanadique employé. Les composés obtenus

$$4VO^5, KFl,$$
$$3VO^5, KFl,$$
$$2VO^5, KFl,$$
$$3VO^5, 2KFl,$$
$$VO^5, 2KFl,$$
$$VO^5, 4KFl,$$

peuvent être comparés au chlorochromate de potasse

$$2CrO^3, KCl$$

ou à des combinaisons analogues. Quand on traite leur dissolution par l'ammoniaque, ils ne donnent pas de précipité ni de coloration accusant la présence d'un oxyde inférieur du vanadium, mais une liqueur incolore contenant du vanadate d'ammoniaque. On pourrait peut-être envisager certains de ces composés comme des combinaisons de vanadates de potasse avec un oxyfluorure VO^4, Fl, dérivant non pas de VO^4, mais de l'acide vanadique : c'est ce que l'on fait pour le chlorochromate de potasse quand on le formule $(CrO^3, KO), (CrO^2, Cl)$; mais cette hypothèse ne saurait, dans aucun cas, être appliquée aux deux derniers composés.

6° Les combinaisons que nous venons d'examiner peuvent aussi être obtenues par voie humide : l'acide vanadique hydraté se dissout facilement dans un excès d'une solution chaude de fluorure de potassium et se transforme en une substance cristalline blanc verdâtre, peu soluble dans le fluorure de potassium. Cette matière n'est autre que le composé $VO^5, 4KFl$. La solution fluorée chaude et incolore devient jaune en refroidissant. Elle dépose, au bout de quelques heures, de petits cristaux jaune-citron qui perdent de l'eau en devenant presque blancs lorsqu'on les chauffe et qui contiennent $VO^5, 2KFl, 3HO$.

6. *Fluorure de sodium.*

Il donne avec l'acide vanadique des combinaisons analogues à celles qui viennent d'être énumérées :

1° Lorsqu'on fond de l'acide vanadique en excès avec du fluorure de sodium dans un creuset fermé, on obtient une masse rouge qui, traitée par l'eau tiède, se désagrège lentement et donne une liqueur rouge orangé ; celle-ci dépose, par évaporation ou refroidissement, de beaux cristaux rouge orangé qui renferment $3VO^5, 2NaFl, 18HO$.

L'eau mère concentrée donne de petits cristaux jaune-citron dont la formule est $VO^5, 2NaFl$.

2° Si le fluorure est en excès, on trouve dans le creuset, après fusion et refroidissement, un culot jaune clair que l'eau froide attaque avec lenteur ; à chaud, la dissolution est plus facile et l'on obtient une liqueur presque incolore qui devient jaune orangé en refroidissant. On épuise le culot par l'eau chaude et l'on réunit toutes les liqueurs qu'on évapore dans le vide. Il se dépose d'abord des cristaux rouge orangé, transparents, dérivant d'un rhomboèdre ou d'un prisme rhomboïdal, et qui renferment $3VO^5, 2NaFl, 18HO$; il se forme ensuite de petits cristaux d'un blanc à peine jaunâtre qui contiennent $VO^5, 4NaFl, 3HO$.

3° Enfin, on peut opérer en présence de l'eau. Une solution saturée et bouillante de fluorure de sodium, traitée par un excès d'acide vanadique soluble, puis filtrée, donne une liqueur rouge qui, concentrée en la faisant bouillir, dépose, au bout de vingt-quatre heures, de beaux cristaux rouges, transparents, brillants, chargés de nombreuses facettes et qui renferment $2VO^5, NaFl, 10HO$. L'eau mère est jaune ; quand on l'évapore, elle donne d'abord des cristaux rouges identiques aux précédents, puis un mélange de ces cristaux avec d'autres qui sont transparents, bril-

lants et colorés en jaune-citron; la composition de ces derniers est représentée par la formule

$$VO^5, 3\,NaFl, 5\,HO.$$

Nous obtenons ainsi, avec le fluorure de sodium et par ces différents procédés, les composés

$$2\,VO^5, NaFl,$$
$$3\,VO^5, 2\,NaFl,$$
$$VO^5, 2\,NaFl,$$
$$VO^5, 3\,NaFl,$$
$$VO^5, 4\,NaFl,$$

tout à fait analogues à ceux qui nous ont été fournis par le fluorure de potassium.

7. *Fluorure d'ammonium.*

Ce fluorure se décompose quand on le chauffe; on ne peut donc songer à faire agir l'acide vanadique sur lui à température élevée, et nous n'avons à examiner que l'action de cet acide sur le fluorure en dissolution.

1° Une solution concentrée et chaude de fluorhydrate d'ammoniaque dissout instantanément de grandes quantités d'acide vanadique soluble; en cessant d'ajouter de cet acide dès que, le fluorure étant encore en excès, il commence à se produire des cristaux dans la liqueur chaude, on obtient par refroidissement un abondant dépôt de petits cristaux jaune clair. Ils sont solubles dans l'eau, qu'ils colorent en jaune verdâtre, et renferment

$$VO^5, 2\,AzH^4Fl, 4\,HO;$$

ils perdent de l'eau et des matières fluorées quand on les chauffe légèrement, et laissent une matière vert foncé dont la composition correspond à la formule VO^5, AzH^4Fl; celle-ci se décompose à son tour quand on la chauffe davantage.

L'eau mère qui a déposé les cristaux précédents, traitée à l'ébullition par un excès d'acide vanadique soluble, donne, après filtration, une liqueur jaune clair. Concentrée et refroidie, elle dépose de belles aiguilles fines, d'un blanc un peu jaune, nacrées et brillantes, qui s'associent pour former des houppes ; elles sont, comme les cristaux déposés à chaud, solubles dans l'eau froide, qu'elles colorent en jaune ; elles présentent encore la composition $VO^5, 2AzH^4Fl, 4HO$.

2° Si l'on traite à froid une solution de fluorure d'ammonium par un excès d'acide vanadique, on obtient après filtration une liqueur rouge qui se décompose quand on la concentre à chaud ; elle laisse déposer de l'acide vanadique, puis on obtient par refroidissement, d'abord des cristaux jaunes peu nets, qui grimpent le long de la paroi et qui renferment $VO^5, 4AzH^4Fl, 4HO$; ensuite des beaux cristaux transparents, brillants, jaune citron, qui contiennent $VO^5, 2AzH^4Fl, 3HO$.

Le produit qui se forme avec le plus de facilité dans l'action de l'acide vanadique sur le fluorhydrate d'ammoniaque dissous est donc le composé $VO^5, 2AzH^4Fl$, qui correspond à des combinaisons de même formule données par les fluorures de potassium et de sodium. Il est vraisemblable qu'avec les fluorures métalliques autres que les fluorures alcalins on pourrait obtenir des combinaisons du même genre.

VI. — Action de l'acide vanadique sur les acides oxygénés.

1. *Acide sulfurique.*

L'acide vanadique anhydre se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré en donnant une liqueur limpide brun foncé, et forme une dissolution sursaturée d'une combinaison qui ne tarde pas à se déposer ; on voit apparaître d'abord quelques petits cristaux jaune-citron

sur les points du vase qui ont été frottés avec l'agitateur, puis la liqueur se trouble à mesure que le nombre de ces cristaux augmente, et tout finit par se prendre en une masse pâteuse. Celle-ci, placée sur une plaque de porcelaine bien sèche et abandonnée pendant quelque temps dans le vide sec, laisse des petits cristaux jaune-citron, très avides d'eau et qui renferment $VO^5, 3(SO^3, HO)$.

Ces cristaux se dissolvent très facilement dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, en donnant une solution vert clair, dont la couleur se fonce peu à peu si on la concentre par ébullition ; elle finit par devenir rouge brun foncé et par déposer à chaud des cristaux jaune-citron s'ils sont très petits, rouge orangé, brillants et transparents s'ils sont un peu plus gros, et qui renferment, comme les précédents, $VO^5, 3(SO^3, HO)$.

La liqueur rouge foncé est une solution des cristaux en question dans un excès d'acide sulfurique ; la solution étendue vert clair n'est plus qu'une dissolution d'acide vanadique dans l'acide sulfurique étendu ; elle se trouble quand on la fait bouillir et dépose des flocons rouges d'acide vanadique, solubles dans l'acide nitrique, en donnant une solution jaune clair et appartenant à la deuxième variété d'acide vanadique.

Je n'ai pu obtenir les composés anhydres $VO^5, 3SO^3$ et $VO^5, 2SO^3$, que Berzélius dit avoir préparés dans des circonstances analogues.

2. *Acide azotique.*

Quand on fait agir de l'acide azotique fumant sur de l'acide vanadique anhydre ou hydraté, il ne se dissout qu'une petite quantité de ce dernier acide ; l'évaporation à sec, faite à température peu élevée, ne laisse que de l'acide vanadique hydraté rouge, ne retenant pas trace d'acide nitrique.

3. *Acide phosphorique.*

L'acide vanadique fondu et pulvérisé, chauffé avec une dissolution concentrée d'acide phosphorique, se transforme bientôt en paillettes cristallines jaunâtres, très peu solubles dans l'acide phosphorique concentré et bouillant, mais se dissolvant très bien à chaud dans de l'eau chargée d'une petite quantité d'acide phosphorique. On obtient de cette façon une dissolution jaune orangé qui par refroidissement dépose de beaux cristaux jaune d'or, brillants, qui contiennent $VO^5, PhO^5, 14HO$. Ces cristaux, chauffés doucement, perdent une partie de leur eau, tout en gardant leur éclat ; leur couleur est alors un peu verdâtre et ils renferment $VO^5, PhO^5, 4HO$.

Les cristaux qui se déposent d'une solution plus riche en acide phosphorique sont des paillettes brillantes renfermant $2VO^5, 3PhO^5$, avec de l'eau en quantité variable suivant la température à laquelle la cristallisation a eu lieu.

On obtient le même composé en mettant de l'acide vanadique rouge soluble en contact avec une solution d'acide phosphorique ; après quelques heures de digestion à froid, l'acide vanadique est entièrement transformé en belles paillettes brillantes, jaunes, avec un reflet vert ; la transformation se fait en quelques instants dans une liqueur chaude. Ces cristaux, séchés d'abord, à la température ordinaire, sur de la porcelaine dégourdie, puis quelque temps à 80°, renferment $2VO^5, 3PhO^5, 9HO$.

4. *Acide arsénique.*

Une solution concentrée et chaude d'acide arsénique, versée dans une solution rouge d'acide vanadique, précipite celui-ci en flocons de la deuxième variété, qui se dissolvent dans un excès d'acide arsénique. On obtient de la sorte une liqueur jaune clair qui se fonce à mesure qu'on

dissout le nouvel acide vanadique, et finalement on a un liquide rouge qui dépose, quand on le laisse refroidir, de beaux cristaux jaunes, un peu verdâtres, brillants, qui renferment $VO^5, AsO^5, 18HO$.

Le même composé prend naissance quand on traite de l'acide vanadique anhydre par une solution chaude et concentrée d'acide arsénique ; il se forme une substance cristalline très peu soluble dans l'acide arsénique concentré, mais qui se dissout très bien dans une solution étendue et chaude de cet acide; la liqueur ainsi obtenue dépose, quand on la laisse refroidir, des cristaux jaunes du composé $VO^5, AsO^5, 18HO$; ils se dissolvent dans l'eau, qu'ils colorent en rouge-rubis, et une solution saturée à chaud dépose, quand elle est encore chaude, des cristaux tout semblables aux précédents, mais qui ne renferment que $14HO$.

Il faut prendre bien garde à ce que l'acide arsénique employé ne renferme pas d'acide arsénieux : celui-ci réduirait en partie l'acide vanadique et donnerait des produits impurs.

5. *Acide iodique.*

L'acide vanadique chauffé avec une dissolution concentrée d'acide iodique se change en paillettes nacrées chatoyantes, peu solubles dans l'acide iodique concentré ; on les isole facilement de leur liqueur mère au moyen d'un séjour de quelques heures sur une plaque de porcelaine : ce sont alors de petits cristaux jaune clair, qui renferment $VO^5, IO^5, 5HO$. Chauffés vers 150°, ces cristaux perdent $4HO$ et se changent en une substance rouge vif brillante; puis, quand on élève davantage la température, l'acide iodique se décompose et il reste de l'acide vanadique pur. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau froide, en donnant une liqueur jaune; celle-ci, quand elle est étendue, se décompose, lorsqu'on la chauffe, en donnant un dépôt rouge floconneux d'acide vanadique.

La solution concentrée d'acide iodique, dans laquelle les cristaux précédents ont pris naissance, est rouge et contient encore de l'acide vanadique ; si on l'abandonne au refroidissement, elle dépose, au bout de quelques heures, des paillettes nacrées, jaune d'or, légères, qui se rassemblent au fond du vase et qu'on purifie comme les premières ; elles renferment plus d'acide iodique qu'elles, et leur composition est exprimée par la formule

$$2VO^5, 3IO^5, 28HO.$$

6. *Acide molybdique.*

On peut obtenir une combinaison de cet acide avec l'acide vanadique en faisant bouillir avec de l'eau régale le vanado-molybdate d'ammoniaque, qui sera décrit plus bas ; ce procédé, employé par M. Debray pour isoler les acides phospho-molybdique et arsénio-molybdique, donne un dépôt rougeâtre qui, bouilli avec de l'acide azotique pur et en excès, donne de petites aiguilles fines, transparentes, rouge orangé, qui contiennent $VO^5, 8MoO^3, 5HO$.

Il est à remarquer que, tandis que les acides phospho-molybdique et arsénio-molybdique sont très solubles dans l'eau et dans les acides, l'acide vanado-molybdique est très peu soluble dans l'acide azotique concentré et chaud, et à peu près insoluble dans l'eau.

7. *Acide chromique.*

Quand on verse une solution rouge d'acide vanadique dans une dissolution chaude d'acide chromique, elle se prend en grumeaux rougeâtres qui se dissolvent dans l'acide chromique en excès ; la liqueur rouge que l'on obtient ainsi, fortement concentrée à l'ébullition, ne donne rien par refroidissement ; si alors on continue l'évaporation dans le vide, on obtient de petits mamelons rouges hérissés de pointes ; ils sont formés d'acide chromique

exempt d'acide vanadique; la liqueur mère séparée de ces cristaux se dessèche en une masse cristalline contenant les deux acides, mais il n'a pas été possible d'isoler des cristaux assez nets pour affirmer que l'on est en présence d'une combinaison et non d'un mélange des deux acides considérés.

Lorsqu'on fait agir sur l'acide vanadique des substances telles que les acides sulfureux, arsénieux, oxalique, tartrique, etc., le phénomène principal est une réduction plus ou moins complète de l'acide vanadique; nous étudierons les composés qui se forment lorsque nous examinerons les oxydes du vanadium moins oxygénés que l'acide vanadique.

VII. — Action de l'acide vanadique sur les sels ammoniacaux.

L'acide vanadique soluble attaque presque tous les sels ammoniacaux en donnant tantôt des sels acides et des vanadates, tantôt des sels complexes dont l'acide est constitué par une combinaison de l'acide vanadique avec l'acide du sel considéré; dans quelques cas enfin il est sans action. Vis-à-vis de l'acide vanadique, les sels ammoniacaux peuvent être déviés en trois groupes que nous allons successivement examiner.

A. — Premier groupe.

1. *Phosphate d'ammoniaque.*

Une solution chaude de phosphate ordinaire d'ammoniaque dissout une grande quantité d'acide vanadique soluble en donnant une liqueur rouge très foncé. Séparée par filtration de l'excès d'acide vanadique, cette liqueur est presque noire; elle dépose, au bout de quelques heures, des cristaux brillants d'un rouge grenat extrêmement foncé, lors même qu'ils sont fort petits; cette couleur

disparaît à la température d'ébullition du liquide, mais elle reparaît après le refroidissement.

Les cristaux sont des octaèdres dont les sommets sont ordinairement remplacés par une facette, quelquefois des lames minces rhomboïdales dont la forme est très voisine d'un carré ; ils se dissolvent instantanément dans l'eau chaude en donnant une solution rouge foncé qui devient jaune clair quand on la chauffe ; mêlée avec de l'ammoniaque, elle devient d'abord jaune, puis, au bout de quelque temps, incolore quand l'alcali est en excès. Chauffés doucement, les cristaux perdent de l'eau sans changer d'aspect, mais leur couleur devient un peu moins foncée ; chauffés plus fort, ils se décomposent en laissant dégager de l'ammoniaque ; leur composition répond à la formule

$$4VO^5, PhO^5, 3AzH^4O, 16HO = 2(2VO^5, AzH^4O), PhO^5, AzH^4O, 2HO, 14HO.$$

L'eau mère qui a déposé ces cristaux devient jaune clair quand on la concentre en la faisant bouillir, elle reprend sa couleur rouge en refroidissant et dépose une nouvelle quantité de cristaux semblables aux précédents ; puis, au bout de quelque temps, on voit apparaître des paillettes jaune-citron et il se forme bientôt une abondante cristallisation qui remplit toute la liqueur ; on élimine facilement l'eau mère en abandonnant les paillettes sur de la porcelaine poreuse, et la liqueur séparée des cristaux en donne de nouveaux que l'on purifie de la même manière, quand on l'a concentrée par évaporation à chaud.

Ces paillettes sont constituées par de petits prismes à six pans transparents, d'un jaune un peu verdâtre, et surmontés parfois d'une pyramide surbaissée ; ils sont très solubles dans l'eau, qu'ils colorent en rouge orangé, et la solution devient jaune, puis incolore, quand on la

mélange avec un excès d'ammoniaque ; les cristaux laissent dégager de l'eau quand on les chauffe, puis, à température plus élevée, ils se boursouflent, dégagent des vapeurs ammoniacales et se dessèchent en une matière très foncée, lentement soluble dans l'ammoniaque étendue ; la composition de ces paillettes est exprimée par la formule

$$2VO^5, 4PhO^5, 5AzH^4O, 24HO.$$

On obtient un troisième composé du même genre, en dissolvant du trivanadate d'ammoniaque dans une solution chaude de phosphate ammoniacal ; il se produit ainsi une liqueur jaune verdâtre qui, filtrée en présence d'un petit excès de phosphate d'ammoniaque, puis fortement concentrée, ne cristallise pas quand on la laisse refroidir ; mais elle est alors sursaturée, car il suffit de laisser tomber à son intérieur une parcelle de la matière solide qui se dépose toujours le long des parois du vase pendant l'évaporation, pour déterminer la formation de paillettes brillantes, jaunes, qui envahissent peu à peu toute la liqueur et que l'on purifie en les desséchant sur une plaque de porcelaine.

Ces cristaux sont jaune-citron et se dissolvent aisément dans l'eau en la colorant en jaune. La chaleur leur fait perdre de l'eau, puis ils se boursouflent énormément, dégagent des vapeurs ammoniacales et finalement laissent un résidu grisâtre qui fond au rouge vif en un vert presque noir. Ces cristaux renferment

$$3VO^5, 2PhO^5, 5AzH^4O, 24HO.$$

Les trois composés qui viennent d'être décrits se forment en présence d'un excès d'acide vanadique, par conséquent dans une liqueur acide ; au lieu de les considérer comme des sels formés par un acide vanadico-phosphorique, il serait peut-être plus simple de les regarder

comme des sels doubles, combinaison d'un vanadate et d'un phosphate ; les formules s'écriraient alors

$$2[2VO^5, AzH^4O], [PhO^5, AzH^4O, 2HO] + 14HO,$$
$$2VO^5, AzH^4O, 4[PhO^5, AzH^4O, 2HO] + 16HO,$$
$$3VO^5, AzH^4O, 2[PhO^5, 2AzH^4O, HO] + 22HO.$$

2. *Arséniate d'ammoniaque.*

Une solution de cet arséniate, bouillie avec un excès d'acide vanadique soluble, en dissout une quantité très notable, mais elle ne donne pas, comme le phosphate d'ammoniaque, une dissolution de couleur foncée ; même après avoir été fortement concentrée, la liqueur est orangé clair et, par refroidissement, elle dépose de belles paillettes jaune-citron, brillantes et transparentes ; l'eau froide les dissout en régénérant la liqueur jaune orangé qu'un excès d'ammoniaque décolore ; la chaleur leur enlève de l'eau, puis des vapeurs ammoniacales ; leur composition est d'accord avec la formule

$$2VO^5, 4AsO^5, 5AzH^4O, 18HO$$

ou

$$2VO^5, AzH^4O, 4[AsO^5, AzH^4O, 2HO] + 18HO.$$

3. *Molybdate d'ammoniaque.*

Une solution chaude de ce sel dissout une grande quantité d'acide vanadique ; la liqueur, fortement colorée en rouge, dépose, en se refroidissant, de belles aiguilles blanches, brillantes, soyeuses ; ce sont de petits prismes transparents, cannelés, qu'on lave avec un peu d'eau froide et que l'on sèche sur du papier. Les eaux mères réunies aux eaux de lavage et concentrées donnent une liqueur rouge qui dépose, quand elle se refroidit, des cristaux de même nature.

Cette substance est peu soluble dans l'eau froide, mais

elle se dissout aisément à chaud en donnant une solution jaune orangé qui se décolore par l'action d'ammoniaque en excès ; la chaleur lui fait perdre de l'eau, et, en même temps, les cristaux deviennent d'abord jaune vif, puis jaune orangé ; à température plus haute il se dégage des vapeurs ammoniacales qui réduisent l'acide molybdique. Les cristaux renferment

$$2VO^5, 4MO^3, 3AzH^4O, 9HO \quad \text{ou} \quad 20HO.$$

Il est à remarquer que, par leur solubilité dans l'eau, ils diffèrent absolument des phospho-molybdate et arsénio-molybdate d'ammoniaque insolubles dans ce liquide ; ce serait un argument tendant à ne pas regarder ce composé comme un vanado-molybdate, mais comme une combinaison de deux sels ammoniacaux que l'on pourrait formuler

$$2VO^5, AzH^4O, 2[2MO^3, AzH^4O] + 9HO.$$

4. *Tungstate d'ammoniaque.*

Une solution bouillante de ce sel, mélangée à une solution d'acide vanadique rouge, le précipite et le ramène à la deuxième variété peu soluble dans l'eau ; lorsque la liqueur est saturée d'acide vanadique, elle n'en a dissous qu'une quantité relativement faible et l'on obtient une belle liqueur rouge grenat qui ne dépose des cristaux qu'après avoir été concentrée, de manière à la réduire à un petit volume. On obtient de cette sorte des octaèdres brillants, grenat foncé, modifiés sur leurs angles. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau froide, et donnent avec elle une liqueur rouge orangé qui devient incolore quand on la fait bouillir avec de l'ammoniaque en excès ; ils perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe, deviennent jaune orangé sans changer de forme, puis ils se détruisent en dégageant de l'ammoniaque et laissant un résidu gris verdâtre réduit en partie et ne fondant pas au rouge. L'ana-

lyse de ce composé conduit à lui attribuer la formule

$$VO^5, 5WO^3, 2AzH^4O, 10HO$$

ou

$$2VO^5, AzH^4O, 2[4WO^3, AzH^4O], 2[WO^3, AzH^4O] + 20HO$$

ou

$$3VO^5, AzH^4O, 5[3WO^3, AzH^4O] + 30HO.$$

5. *Iodate d'ammoniaque.*

Une solution de biiodate d'ammoniaque dissout à chaud une petite quantité d'acide vanadique soluble ; la liqueur saturée de cet acide, puis filtrée, est jaune : elle dépose en se refroidissant des paillettes d'un jaune un peu orangé très solubles dans l'eau, et que l'on purifie de leur eau mère en la faisant absorber par de la porcelaine poreuse.

Ce sont de petits prismes transparents, courts ; ils se boursouflent en perdant de l'eau dès qu'on les chauffe, et laissent une matière brillante, rouge, à reflets dorés, qui devient jaune orangé en se refroidissant ; quand on chauffe davantage, il s'échappe de l'oxygène et de la vapeur d'iode, et il reste de l'acide vanadique. La composition de ces cristaux correspond à

$$2VO^5, 6IO^5, 3AzH^4O + 20HO$$

ou

$$2VO^5, AzH^4O, 2[3IO^5, AzH^4O] + 20HO.$$

6. *Chromate d'ammoniaque.*

Le chromate neutre d'ammoniaque dissout à chaud une quantité notable d'acide vanadique soluble. Si on le sature de cet acide, en prenant soin de ne pas dépasser la température de 60°, on obtient une liqueur rouge foncé qui, évaporée dans le vide, se concentre, puis dépose de petites aiguilles jaunes renfermant

$$VO^5, CrO^3AzH^4O$$

ou

$$(2VO^5, AzH^4O), (2CrO^3, AzH^4O) + 7HO.$$

Il n'en est plus de même si l'on chauffe davantage : la solution de chromate d'ammoniaque bouillie avec un excès d'acide vanadique le transforme en paillettes orangées de trivanadate d'ammoniaque, et, quand la transformation cesse de se produire, la liqueur jaune que l'on obtient, et qui s'est produite en présence d'un excès d'acide vanadique, ne renferme cependant pas de vanadium : elle dépose, après refroidissement, de beaux cristaux de bichromate d'ammoniaque. A température inférieure à 60° environ, nous voyons donc le chromate neutre d'ammoniaque perdre la moitié de son alcali en donnant du bichromate et du bivanadate d'ammoniaque qui peuvent cristalliser ensemble; mais, si l'on chauffe à l'ébullition, le bivanadate d'ammoniaque se décompose, comme on sait, et perd de l'ammoniaque en devenant trivanadate.

La température à laquelle on opère peut donc modifier ici d'une manière profonde la nature des produits obtenus et, suivant que l'on opère au-dessous ou au-dessus de 60° environ, le chromate neutre de potasse se place dans le premier ou dans le second groupe des sels ammoniacaux.

7. *Oxalate d'ammoniaque.*

Une solution tiède et saturée d'oxalate d'ammoniaque dissout instantanément une quantité notable d'acide vanadique, et, si l'on ajoute un excès de ce dernier, on obtient, après filtration, une liqueur fortement colorée en rouge grenat. Celle-ci, évaporée dans le vide, donne naissance à des cristaux de deux espèces : les uns, rouge grenat, sont du sesquivanadate d'ammoniaque; les autres, jaune clair, dérivant d'un prisme doublement oblique, sont aisément solubles dans l'eau froide. Ils perdent d'abord de l'eau en devenant gris rougeâtre quand on les soumet à l'action de

la chaleur, puis ils se décomposent. Leur composition est représentée par la formule

$$VO^5, C^4H^2O^8, AzH^4O, 3HO$$

ou

$$(2VO^5, AzH^4O), (C^4H^7O^8, AzH^4O, HO), 5HO.$$

Il est d'ailleurs impossible de concentrer à chaud la liqueur primitive, car elle ne tarde pas à changer de couleur et à dégager de l'acide carbonique : l'acide oxalique s'oxyde en même temps que l'acide vanadique est réduit et l'on n'obtient plus que des cristaux verts ou bleus renfermant des oxydes inférieurs du vanadium et que nous examinerons en étudiant les combinaisons dérivées de ces oxydes.

8. *Tartrate d'ammoniaque.*

Le tartrate neutre d'ammoniaque donne lieu à un phénomène du même ordre. Une solution froide de ce sel dissout une quantité notable d'acide vanadique en se colorant en rouge, mais le composé qui se forme se détruit même à la température ordinaire; la liqueur se colore peu à peu et devient bientôt violette : elle ne renferme plus alors d'acide vanadique, mais seulement des produits dérivant de sa réduction partielle.

B. — Deuxième groupe.

1. *Sulfate d'ammoniaque.*

Une solution chaude de ce sulfate transforme presque immédiatement l'acide rouge soluble qu'on lui ajoute en paillettes jaunes et brillantes de trivanadate ammoniacal. La liqueur traitée par un excès d'acide vanadique demeure incolore; après concentration, elle donne des aiguilles de bisulfate d'ammoniaque, mais elle ne retient pas de vanadium.

2. *Iodate d'ammoniaque.*

Une dissolution bouillante d'iodate neutre d'ammoniaque ne dissout que des traces d'acide vanadique, mais elle le transforme lentement en trivanadate d'ammoniaque en même temps qu'il se forme du biiodate ammoniacal; celui-ci dissout à son tour de l'acide vanadique et, rentrant dans le premier groupe, donne naissance au composé $2VO^5, AzH^4O, 2(3IO^5AzH^4O) + 20HO$ que nous avons examiné plus haut.

3. *Borate d'ammoniaque.*

Une dissolution bouillante de biborate d'ammoniaque transforme en trivanadate d'ammoniaque l'acide vanadique avec lequel on le fait bouillir : il reste, en présence d'un excès d'acide vanadique, une liqueur faiblement jaune qui ne renferme que des traces de vanadium et qui dépose des cristaux d'acide borique quand on la laisse refroidir.

4. *Chromate d'ammoniaque.*

Nous avons dit plus haut comment ce sel se comporte. Au-dessous de 60°, il rentre dans le premier groupe des sels ammoniacaux; à température plus haute, il appartient au second groupe. Il donne, en effet, quand on le fait bouillir avec de l'acide vanadique, du bichromate d'ammoniaque et du trivanadate ammoniacal.

5. *Vanadate d'ammoniaque.*

Une solution froide de ce vanadate, mise en contact avec un excès d'acide vanadique soluble, en dissout une certaine quantité en se colorant en rouge, et le mélange, abandonné pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire, puis filtré, donne une solution limpide, rouge orangé, qui dépose des cristaux de bivanadate d'ammo-

niaque quand on l'évapore dans le vide : il ne se produit pas de trivanadate dans ces circonstances. Avec une solution chaude de vanadate neutre, les choses se passent de même et l'on obtient avec facilité la dissolution rouge de bivanadate; mais, si l'on dépasse 70° ou 80°, le phénomène change d'aspect, comme cela a lieu avec le chromate de potasse, et la liqueur bouillante dépose de belles paillettes jaunes d'or de trivanadate. On sait, en effet, que la solution de bivanadate ne peut bouillir sans se décomposer.

6. *Acétate d'ammoniaque.*

Quand on fait bouillir de l'acide vanadique soluble avec une solution d'acétate d'ammoniaque, elle le transforme en paillettes jaunes de trivanadate. La réaction étant achevée en présence d'acide vanadique, en excès, donne, après filtration, une solution exempte de vanadium et ne contenant que de l'acétate acide d'ammoniaque.

G. — Troisième groupe.

1. *Azotate d'ammoniaque.*

Une dissolution bouillante de cet azotate ne dissout pas trace d'acide vanadique soluble, mais elle le précipite de sa dissolution et le change en la seconde variété, peu soluble dans l'eau. Même après plusieurs heures d'ébullition, il ne se forme pas trace de trivanadate.

2. *Perchlorate d'ammoniaque.*

Il se comporte absolument comme le nitrate et n'attaque pas l'acide vanadique, même après ébullition prolongée avec lui. Il précipite aussi la solution rouge en ramenant l'acide vanadique à la variété peu soluble dans l'eau.

3. *Carbonate d'ammoniaque.*

Celui-ci se comporte d'une manière toute particulière, l'acide carbonique étant déplacé immédiatement à froid par l'acide vanadique, qui donne du vanadate neutre ammoniacal.

4. *Bichromate d'ammoniaque.*

Nous avons vu qu'il résulte de l'action de l'acide vanadique sur le chromate neutre et que le bichromate produit dans ces conditions n'agit plus sur l'acide vanadique; il en est de même du bisulfate d'ammoniaque, du biacétate, etc.

5. *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

Bouilli pendant longtemps avec de l'acide vanadique soluble, il l'attaque avec une extrême lenteur en donnant des paillettes de trivanadate ammoniacal. Il est à remarquer que nous sommes ici en présence d'une réaction secondaire. On sait, en effet, que le chlorhydrate d'ammoniaque se dissocie par l'ébullition en perdant très lentement de l'ammoniaque; la formation observée du trivanadate ammoniacal est donc due, en réalité, non pas à une décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par l'acide vanadique, mais à la combinaison directe de ce dernier avec l'ammoniaque mise en liberté; en même temps, la très petite quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve isolée réduit une quantité d'acide vanadique correspondante. Aussi la liqueur filtrée après une ébullition prolongée donne-t-elle, quand on la sature avec de l'ammoniaque, un léger précipité grisâtre formé par un oxyde inférieur du vanadium.

Ainsi donc, l'action de l'acide vanadique sur les sels ammoniacaux donne lieu à des phénomènes de trois ordres :

1° L'acide vanadique attaque le sel ammoniacal en don-

nant : ou bien un acide complexe capable de former des sels stables, ou bien du bivanadate d'ammoniaque qui, en s'unissant avec un sel ammoniacal, forme un composé que l'ébullition ne décompose pas. Il est à remarquer que les dissolutions de ces composés sont colorées comme le sont tous les vanadates acides d'ammoniaque, qu'elles se comportent comme ces dernières au contact d'ammoniaque en excès. Elles ne deviennent incolores qu'au bout de quelques heures quand on opère à froid, et à chaud, la réaction, quoique plus rapide, n'est pas immédiate. Les vanadates acides d'ammoniaque, libres ou combinés à d'autres sels, peuvent donc exister pendant quelque temps en présence d'un excès d'ammoniaque dissoute avant de se transformer en vanadate neutre. Ces différents états seront définis ultérieurement à l'aide de mesures calorimétriques.

2° L'acide vanadique attaque le sel ammoniacal en donnant soit un sel à acide complexe, soit une combinaison de bivanadate d'ammoniaque avec un sel ammoniacal qui ne résiste pas à l'action de la chaleur. Le produit de la réaction est alors du trivanadate d'ammoniaque provenant de la décomposition du bivanadate et un sel ammoniacal que l'acide vanadique n'attaque plus. Il en faut conclure qu'à la température de l'ébullition la chaleur de combinaison de l'ammoniaque avec l'acide vanadique pour former le trivanadate dépasse le nombre de calories qui se dégagent quand un sel ammoniacal acide de ce groupe se combine avec l'ammoniaque pour former le sel neutre correspondant. Par exemple, la chaleur de formation du trivanadate d'ammoniaque sera plus grande que celle qui se dégage quand le bisulfate d'ammoniaque se combine avec l'ammoniaque pour former le sulfate neutre.

3° Enfin, l'acide vanadique n'agit pas sur le sel ammoniacal. Ce fait se produit avec les sels neutres qui, comme l'azotate, ne donnent pas de sels acides dissous, ou avec

des sels acides, tels que le bisulfate de potasse. C'est que la chaleur de formation du bivanadate ou du trivanadate d'ammoniaque, tout en étant suffisante pour déterminer la formation d'un sel acide, se trouve inférieure au nombre voisin de 12^{Cal} qui représente la chaleur dégagée par l'union d'un acide avec l'ammoniaque pour former un sel ammoniacal neutre dissous.

RECHERCHES SUR LES MEMBRANES;

Par M. NEYRENEUF.

La hauteur du son rendu par un tuyau ouvert se modifie lorsque le fond est obstrué d'une manière plus ou moins complète par une lame rigide. Comment les choses se passent-elles si l'on emploie comme fermeture des lames minces ou membranes susceptibles de participer aux vibrations de la colonne d'air? Telle est la question que j'ai essayé de résoudre dans le présent travail.

I.

Une première méthode de recherche repose sur l'emploi d'un tube à tirage muni d'une anche dont j'ai déjà fait usage [1]. Voici la description de l'appareil (*fig.* 1).

Un tube à tirage ABCD peut être bouché en B au moyen de petites lames de diverses substances appliquées contre le fond du tuyau par un bouchon à vis creux AB.

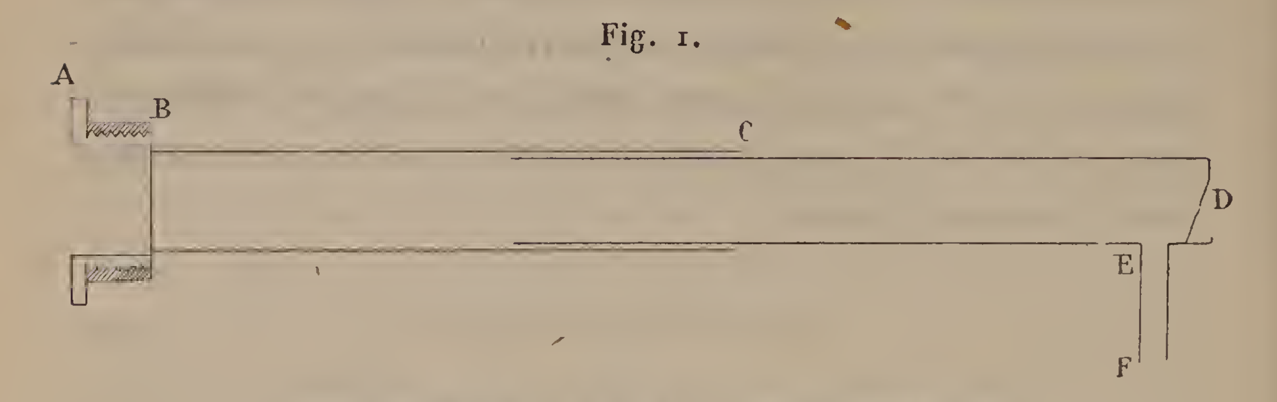
En D se trouve une anche que peut actionner un courant d'air arrivant par EF. Le tirage permet de donner au tube ABCD une longueur propre à un effet déterminé, son

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX.

ou silence (voir *loc. cit.*) et, en prenant la moyenne des longueurs successives pour lesquelles le silence s'établit, on

Fig. 1.



aura très approximativement celle pour laquelle l'intensité sonore est maximum.

Si la fermeture en B est produite par une lame solide épaisse, on a, en négligeant les perturbations considérables ici de l'ouverture,

$$l = n\lambda + \frac{\lambda}{2}.$$

Pour un autre mode de fermeture le résultat n'est plus le même et varie d'une substance à l'autre, comme le prouve le Tableau suivant, dans lequel l représente non la longueur totale, dont la connaissance ne présente pas ici d'intérêt, mais simplement CD.

Substances.	l.
	mm
Bouchon de liège	273
Fer-blanc	273
Laiton	273
Papier ordinaire	267
Taffetas ciré	267
Caoutchouc sur toile	267
Étain en feuille	260
Mica très mince	259
Clinquant	258
Baudruche	239
Caoutchouc mince	305

Dans différentes expériences, les valeurs de l n'ont pas

toujours été absolument celles consignées plus haut; mais le sens des inégalités a toujours été constant. On a toujours trouvé, pour la baudruche, une valeur minima et une valeur maxima pour le caoutchouc mince. C'est là une anomalie remarquable, difficile à expliquer par la théorie des tuyaux sonores et dont j'ai voulu trouver la véritable interprétation.

II.

La méthode expérimentale précédente est entachée de deux défauts essentiels : 1° il est difficile d'ajuster d'une manière toujours bien identique les disques de fermeture à l'extrémité A ; 2° une tension existe nécessairement dans l'intérieur du tube ABC, résultant de l'excès de pression dû au courant d'air qui fait parler l'anche. Cette tension agira inégalement sur les disques obturateurs en raison de leur flexibilité et de leur masse.

Pour obtenir des effets bien comparables, j'ai fait usage d'un tube à tirage portant une ouverture libre et l'autre munie de rebords propres à maintenir une membrane servant de fermeture. Un diapason vibrant était présenté devant l'ouverture béante et l'on modifiait la longueur de manière à avoir le renforcement maximum. On pouvait aussi, dans certains cas, laisser constante la longueur et faire varier la hauteur du son propre au diapason, au moyen d'une collection de ces appareils donnant les notes comprises entre ut_3 et ut_4.

La détermination de la longueur de renforcement maximum exige des soins assez minutieux. Il faut : 1° ne pas trop approcher le diapason de l'ouverture béante, afin de pouvoir rendre négligeable les variations de distances à cette ouverture ; 2° la bien présenter toujours dans le même sens à cause des interférences possibles ; 3° ne pas se contenter d'une manœuvre unique, mais vérifier que l'état cherché est bien obtenu par l'approche

répétée du diapason, au fur et à mesure que les vibrations deviennent moins intenses. En respectant ces conditions, on peut obtenir des résultats assez constants pour justifier les conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

Nous ne nous occuperons pas des substances flexibles sèches non tendues, comme la baudruche ou la vessie appliquées non préalablement mouillées, car le phénomène varie alors avec la plus légère inflexion que l'on fait subir à la membrane et il suffit du moindre contact des doigts pour altérer la hauteur du son renforcé. Prenons les substances offrant une surface bien plane, ayant la tension tout juste nécessaire pour affecter cet état; nous trouverons qu'elles donnent un renforcement pour une longueur comprise entre λ et $\frac{\lambda}{2}$, comme cela ressort du Tableau suivant :

Substances.	ut_4.	la_3.	sol_3.
	mm		
Caoutchouc mince......	191	225	282
Baudruche............	270	375	418
Velours................	268	360	375
Taffetas ciré...........	225	235	300
Fermeture complète....	165	198	220

Le caoutchouc mince et la baudruche ne présentent plus ici aucune anomalie et la réflexion des ondes sonores produit des effets analogues.

Des expériences faites avec du papier, du caoutchouc ordinaire, du clinquant, des feuilles d'étain, etc., donnent des résultats du même genre à la condition de faire les expériences lorsque la gomme qui fait adhérer les disques obturateurs aux rebords du tube est encore humide. La dessiccation développe souvent des tensions irrégulières qui changent complètement l'allure du phénomène.

Aucune remarque, en dehors de l'effet général, n'est à tirer des nombres inscrits plus haut, ni d'autres analogues que nous avons jugé inutile de rapporter, relativement à

la masse de la membrane, parce que les conditions d'installation au point de vue de la tension sont trop imparfaitement définies.

III.

Après les membranes molles, examinons maintenant les membranes tendues. Nous trouverons que la longueur renforçante, le caoutchouc étant excepté, est toujours plus petite que $\frac{\lambda}{2}$. Le Tableau suivant reproduit les principales déterminations que m'ont données les diverses membranes avec la série des diapasons dont je disposais.

Les nombres compris dans une même ligne horizontale se rapportent à la même membrane; ils représentent le rapport $\frac{\lambda}{2l}$, l désignant la longueur mesurée de la colonne d'air renforçante.

Baudruche.

ut_4.	*si.*	*la.*	*sol.*	*fa.*	*mi.*	*ré.*	ut_3.
»	1,210	1,219	1,137	1,104	»	»	»
»	»	1,286	1,211	1,200	»	»	»
1,667	1,518	»	»	»	1,368	»	»
1,649	1,504	1,394	1,41	1,344	1,340	1,290	1,269
1,587	1,569	1,497	1,428	1,292	1,292	1,247	»
2,391	2,173	1,960	1,833	1,766	1,671	1,646	»

Papier végétal.

ut_4.	*si.*	*la.*	*sol.*	*fa.*	*mi.*	*ré.*	ut_3.
»	»	»	1,220	1,162	»	»	»
1,269	1,222	1,200	1,183	1,170	1,105	»	»
»	1,239	1,207	1,140	1,108	1,104	»	»
1,269	1,248	1,179	1,152	1,103	1,087	1,085	1,068
»	»	1,223	1,146	1,103	1,078	1,058	1,031

Vessie mince.

ut_4.	*si.*	*la.*	*sol.*	*fa.*	*mi.*	*ré.*	ut_3.
»	1,138	1,120	1,097	1,050	1,037	»	»
»	»	1,151	1,095	1,070	1,052	»	»
1,115	1,086	1,076	1,043	1,013	1,015	»	».

Papier buvard.

»	»	3,093	2,418	1,915	1,571	»	»

Caoutchouc très tendu.

»	»	»	»	1,564	1,500	1,308	»

On voit, d'après ces résultats, que :

1° Le rapport $\frac{\lambda}{2l}$ va en diminuant à mesure que diminue la hauteur du son à renforcer. La limite semble devoir être l'unité, surtout pour les membranes un peu compactes comme le papier végétal et surtout la vessie ; de telle sorte que pour un son assez grave la fermeture peut être considérée comme équivalente à celle des bourdons.

2° Les nombres différents correspondant à une même espèce de membrane se rapportent à des tensions différentes ; plus est tendue la membrane, c'est-à-dire plus le son fondamental est aigu, plus le rapport $\frac{\lambda}{2L}$ est petit. La limite, comme dans le cas précédent, semble encore devoir être l'unité.

3° Les nombres obtenus avec le papier végétal sont beaucoup plus constants. Ceci tient sans doute à l'homogénéité de la substance et au mode uniforme d'insertion et confirme la remarque faite par MM. Bourget et Bernard dans leurs recherches [1], que nous aurons bientôt occasion de mettre à profit. Remarquons cependant que le papier végétal est très hygrométrique et qu'il faut opérer dans les mêmes conditions atmosphériques pour retrouver pour les mêmes notes des nombres identiques.

4° Le caoutchouc très tendu ne présente aucune exception et se comporte comme la baudruche, le papier vé-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX.

gétal, etc. Mais, seulement moyennement tendu, il rentre dans la catégorie des membranes molles définies par la relation

$$l > \frac{\lambda}{2}.$$

L'anomalie constatée dans le § I est dès maintenant facile à expliquer. Sous l'influence de la pression intérieure de l'air, la baudruche se tendait de manière à cesser d'être membrane molle, tandis que le caoutchouc conservait dans ces conditions ses propriétés premières.

IV.

En dehors de toute idée théorique sur la tension d'une membrane et sur l'influence qu'elle peut avoir relativement aux vibrations sonores, nous pouvons, en nous reportant aux résultats connus de l'expérience, différencier nettement les deux cas correspondant aux relations

$$l > \frac{\lambda}{2}, \qquad l < \frac{\lambda}{2}.$$

On sait, en effet, d'après les recherches de MM. Bourget et Bernard (*loc. cit.*), qu'une membrane possède, à l'encontre de ce que croyait Savart ([1]), un son fondamental et, à partir de l'octave, des harmoniques qui se succèdent à de très brefs intervalles. Une membrane ne pourra donc pas entrer sympathiquement en vibration avec un son inférieur au son fondamental et le pourra au contraire pour la presque totalité des notes supérieures à l'octave. Relativement aux expériences dont nous rendons compte ici, le son fondamental n'intervient que d'une manière accidentelle par des résonances singulières; nous avons surtout eu affaire aux harmoniques et le son grave auquel

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII et LXXII.

nous avons rapporté nos résultats est sans contredit l'octave de la note propre à la membrane.

D'un autre côté, M. Gripon a constaté plus récemment l'influence sur le son d'une membrane d'une mince couche d'air limitée parallèlement par une surface plane solide indéfinie [1]. Nos expériences montrent que les résultats établis par M. Gripon s'appliquent à des colonnes d'air indéfinies en longueur, à la condition de rendre bien intime la liaison de la lame élastique avec la masse d'air.

En tenant compte des faits établis par les physiciens que je viens de citer, on peut expliquer la différence des effets observés avec les deux catégories de membranes que nous avons étudiées. Soit, en effet, une membrane dont le *son* est ut_3 par exemple; elle pourra vibrer sympathiquement pour toutes les notes supérieures et pour celles inférieures elle restera insensible, à l'exception du son fondamental ut_2 dont nous faisons abstraction. Disposée au fond d'un tuyau sonore, elle renforcera tous les sons supérieurs à ut_3 à la condition de donner au tuyau une longueur en rapport avec son retard propre de réflexion, retard qui sera, d'après ce que nous avons vu, d'autant plus grand qu'on s'éloignera plus de ut_3.

Les sons inférieurs à ut_3 produiront un effet tout différent, accusé par un retard plus grand que λ, si la membrane possède, comme dans les expériences de M. Gripon, une surcharge d'air susceptible d'abaisser sa tonalité d'une quantité suffisante.

Une conséquence de ces deux rôles possibles des membranes, c'est qu'une membrane déterminée fixée à un tuyau de longueur invariable doit pouvoir renforcer deux sons, l'un inférieur, l'autre supérieur au son de cette membrane. L'expérience n'offrirait aucune difficulté si l'on disposait d'une série de sons assez étendue. Il m'a

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III.

fallu, au contraire, multiplier les essais en modifiant la tension d'une membrane de caoutchouc que je suis parvenu à rendre docile à l'action de deux diapasons qui donnaient, l'un $fa_3^{\#}$, l'autre ut_4.

V.

Une membrane à peine tendue a sa première harmonique placée très bas dans l'échelle musicale : à mesure que la tension augmente, la tonalité s'élève et l'on conçoit que l'on puisse arriver ainsi à l'unisson avec un son déterminé. Comment varie la longueur de la colonne d'air renforçante pour le même son, à mesure que la tension s'accroît? quelle est la limite de cette longueur lorsque l'unisson est atteint? Telles sont les questions auxquelles j'ai essayé de répondre par les expériences qui suivent.

Un tube à tirage était muni à l'une de ses extrémités d'un porte-membrane à vis susceptible de faire varier la tension dans des limites assez étendues, et l'on mesurait, pour une note déterminée, la longueur de colonne d'air renforçante pour des tensions croissantes ou décroissantes.

1° Une membrane en caoutchouc mince, tendue de manière à avoir comme son approximativement $ré_3^{\#}$, satisfait aux relations $l < \frac{\lambda}{2}$ et $l > \frac{\lambda}{2}$ pour des sons inférieurs et supérieurs en conformité avec les lois établies plus haut. En amenant par une tension croissante le son de la membrane à être ut_4, on déplaçait très nettement les limites d'application des précédentes inégalités.

2° Le passage, pour une substance déterminée, de l'état de fermeture molle à celui de fermeture élastique se fait dans des conditions assez délicates à préciser, à cause de la variation simultanée de la tension et de l'épaisseur.

Alors que la tension commence à entrer en jeu, le son

de la membrane est très bas, et par conséquent la colonne d'air renforçante, pour les sons sur lesquels nous avons opéré, se trouve déterminée par le retard spécial de réflexion dû à la masse même de la substance employée. La tension augmentant, la membrane intervient plus directement et détermine un retard plus grand, car on constate que la longueur diminue sans cependant devenir inférieure à $\frac{\lambda}{2}$.

La tension croissant toujours, la longueur de la colonne d'air, qui a passé par un minimum, augmente graduellement jusqu'à ce que le son de la membrane soit celui du diapason en expérience. On a alors

$$l = \lambda.$$

Il y a donc antagonisme entre la manière d'être de la membrane comme substance réfléchissante et celle qui résulte de sa tendance à vibrations sympathiques. Cette dernière l'emporte de plus en plus à mesure que l'on se rapproche de l'unisson.

Voici quelques résultats qui mettent le fait bien en évidence.

Diapason ut_4, membrane en caoutchouc mince :

Longueur initiale, 190.

Longueurs successives pour tensions croissantes :

240, 260, 267, 330.

La longueur 330 résonnait indifféremment pour ut_4 et pour $fa_3^{\#}$.

Autre membrane de caoutchouc :

180, 186, 190, 192, 200, 210, 224, 227, 237, 248,

pour la même note ut_4. Un accident a empêché de pousser plus loin la détermination.

Avec la baudruche et la vessie mouillée les résultats sont tout à fait du même ordre, et l'on peut mieux qu'avec

le caoutchouc, qui exige une certaine tension pour bien se tendre, constater le premier sens de la variation jusqu'au minimum. Il est inutile de citer les résultats numériques correspondant à cette période se rapprochant de ceux que nous avons cités.

3° Quand la note propre à la membrane devient supérieure au son du diapason, on constate que la longueur de colonne d'air renforçante augmente et peut être représentée par

$$l = \lambda + a,$$

a étant une quantité qui croît avec la tension, avec $\frac{\lambda}{2}$ pour limite.

Si l'on supprime λ, on trouve

$$l = a,$$

ce qui nous ramène aux membranes fortement tendues. On voit que la colonne de longueur a se dispose dans les conditions du régime vibratoire des tuyaux sonores.

VI.

Une membrane donnée peut, suivant sa tension, se comporter de deux manières bien différentes relativement à un son déterminé. On ne pouvait songer, surtout à cause des faibles dimensions, à les différencier par l'observation des lignes nodales. Il m'a été possible de le faire par l'étude, au point de vue de la phase, du son transmis.

Le procédé expérimental consiste dans la production d'interférences que l'on peut observer soit à l'oreille, soit au moyen de mon *bec à flamme sensible*.

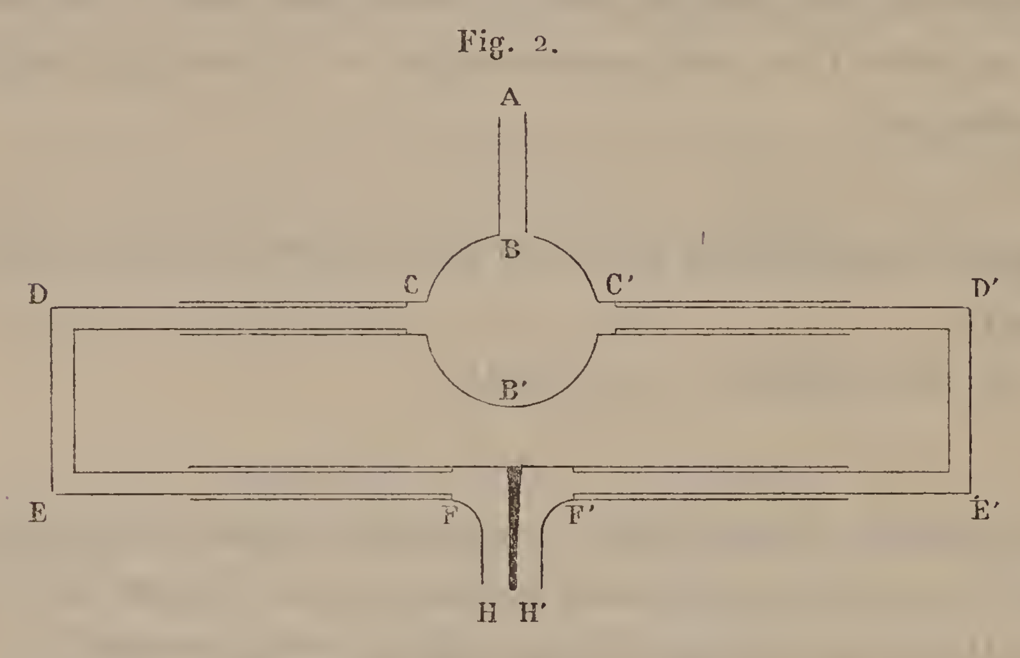
Une caisse en bois, revêtue à l'intérieur d'une épaisse couche de ouate, renferme un petit tuyau sonore que l'on peut faire parler de l'extérieur au moyen d'un soufflet en caoutchouc. Ce tuyau se trouve disposé devant l'ouverture d'un cornet acoustique destiné à diriger les vibrations

sonores dans un tube AB aboutissant à l'appareil représenté dans la *fig.* 2.

Le diamètre de ces ouvertures et du reste de l'appareil est de 3^{cm}.

On peut placer la *flamme sensible* à une faible distance de H et H′ pour annihiler l'effet des interférences pro-

Fig. 2.



AB, tubulure en relation avec la caisse à tuyau.

CBC′H′, sphère de 8^{cm} diamètre destinée à isoler, au point de vue acoustique, les tubulures à coulisses CDEFH, C′D′E′F′H′.

H, H′, ouvertures contiguës.

duites par les réflexions sur les parois de l'enceinte où l'on opère. L'oreille suffit, du reste, dans la plupart des cas pour la perception des maxima et des minima que l'on obtiendra en faisant varier les longueurs de CEDFH et de C′D′E′F′H′.

Des bagues mobiles peuvent être fixées en H et H′ pour assujettir les membranes que l'on veut étudier.

Pour éviter toutes les difficultés inhérentes à l'emploi du tube de Quincke, il faut régler séparément la longueur de chaque tubulure, de manière à obtenir pour chacune le renforcement maximum du son produit dans la caisse. Rien n'est plus facile en obstruant par un bouchon, soit H, soit H′. On peut, du reste, en disposant le

bouchon à l'extrémité d'une des tubulures mobiles, se convaincre, en donnant à celle-ci des positions variables, de l'indépendance acoustique des deux portions de l'appareil séparées par la dilatation BCB'C'.

Soient l et l' les longueurs de CDEFH, C'D'E'F'H' ainsi déterminées; si l'on a

$$l = l',$$

nous observerons un maximum par la combinaison des mouvements vibratoires issus de H et de H'.

Si, au contraire, on a

$$l = l' + \lambda,$$

c'est un minimum qui se produira. L'expérience est, dans les deux cas, des plus nettes, et c'est ainsi, les ouvertures H et H' étant béantes, que j'ai mesuré les longueurs d'onde des tuyaux employés.

VII.

Recouvrons l'une des ouvertures, H par exemple, au moyen d'une membrane; la longueur l deviendra ou plus grande ou plus courte, mais sera toujours, sauf pour les sons trop graves, facile à déterminer, et l'on pourra observer ce qu'il arrive d'une concordance ou d'une discordance préalablement établie.

Si le son de la membrane est plus aigu que celui du tuyau sonore, on trouvera pour l_1, longueur nouvelle de renforcement,

$$l_1 > l,$$

si l'on veut que la différence des deux quantités ne soit pas supérieure à $\frac{\lambda}{2}$.

On aura, au contraire,

$$l_1 < l$$

si le son de la membrane est moins aigu, en conformité de ce que nous avons vu dans le § III.

Les maxima et les minima restent avec ces modifications ce qu'ils étaient avec les ouvertures H et H′ béantes, de sorte que l'on a

$$l_1 = l' + a$$

pour les maxima, et

$$l_1 = l' - b + \lambda$$

pour les minima, a et b variant avec la hauteur du son et la nature de la membrane.

Il en résulte d'une manière générale qu'il y a retard dans la phase du son transmis par une membrane molle, avance, au contraire, pour une membrane tendue.

Je me suis servi, comme membrane lâche, de baudruche et de papier végétal non desséché; j'ai employé aussi le caoutchouc mince et enfin une mince pellicule obtenue avec le liquide de Plateau. On ne peut pas, avec cette dernière substance, constater de différence de longueur avec celle qui correspond à l'ouverture béante. Les vibrations propres à la membrane sont faciles à observer en l'éclairant par la flamme d'une bougie ; on constate que les lignes parallèles bien connues, rouges et vertes par réflexion, se transforment, quand le son éclate, en petits cercles verts à centre rouge du plus bel effet, et d'autant plus nombreux que le son est plus aigu.

Les Tableaux suivants résument les résultats obtenus avec les membranes tendues.

Les longueurs consignées représentent (*fig.* 2) DC et D′C′, de telle sorte que les différences complètes valent le double de celles que l'on obtiendrait en retranchant les nombres inscrits.

Les longueurs absolues se trouveront, du reste, facilement, en sachant que

$$EF = CD + 30^{mm}, \qquad E'F' = C'D' + 30^{mm},$$
$$HF = H'F' = 105,$$

enfin

$$ED = E'D' = 120.$$

Maxima avec la baudruche.

Tuyau de 100^{mm}, λ mesuré 104.

Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
255	276
257	287
256	290

La membrane présentait pour les trois cas des tensions différentes. On voit que la longueur totale présente du côté de la baudruche les excès 42, 60, 68.

Minima avec la baudruche.

Tuyau de 100^{mm}, λ mesuré 104.

Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
308	276
309	277
304	278

On aurait, sans la membrane, environ 254 pour le minimum.

On obtient des nombres presque égaux aux précédents avec le papier végétal; je juge donc inutile de les transcrire ici. Cette substance est commode à employer comme membrane molle; car il suffit de mouiller légèrement pour que les maxima et les minima soient renversés.

Le coton en bourre non pressé, le papier bristol à trous ne donnent aucun retard appréciable. Ceci est à rapprocher de résultats signalés dans le *Journal de Physique* (année 1884).

Caoutchouc mince.

Tuyau de 100^{mm}, λ mesuré 104.

Maxima.

Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
253	240
255	239
253	236

Minima.

253	290
253	288
305	259

On voit que le caoutchouc, même très tendu, manifeste toujours les allures des membranes molles quand on fait agir sur lui des sons aigus.

D'autres tuyaux employés ont confirmé les résultats précédents.

Sifflet $\lambda = 76^{mm}$.

	Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
Baudruche	258	269 maximum.
»	295	269 minimum.

Sifflet $\lambda = 62^{mm}$.

Baudruche	251	265 maximum.
»	282	265 minimum.
Papier végétal ...	249	265 maximum.
» ...	290	265 minimum.

Avec un tuyau de 5^{cm} de longueur, je n'ai rien obtenu de net, et il est difficile, même ouvertures nues, de déterminer des maxima ou des minima.

Pour les notes plus graves, j'ai fait usage d'un tuyau d'orgue de 16^{cm}; la longueur d'onde du son a été trouvée égale à 174^{mm}.

Tuyau de 160^{mm}, $\lambda = 174$.

Baudruche.

	Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
Maxima	240	276
»	235	285
»	235	287
Minima	327	276
»	320	285

Papier végétal.

Maxima........	245	291
»	238	288

Les résultats, absolument du même ordre que les précédents, sont de constatation plus difficile, et les divergences que l'on trouve pour les nombres relatifs à l'ouverture nue proviennent de la nécessité d'enfoncer dans le pavillon l'extrémité du tuyau, afin d'avoir des effets suffisamment sensibles. Il ne m'a pas été possible d'opérer avec des sons plus graves.

L'emploi du tuyau de $\lambda = 174$ m'a permis de réaliser, avec une membrane de caoutchouc, les deux conditions propres à une membrane molle et à une membrane tendue.

Voici, en effet, après de nombreux essais infructueux, les nombres obtenus pour une même membrane avec le premier tuyau de 100^{mm} et celui de 160^{mm}, dont les longueurs d'onde sont 104 et 174.

Caoutchouc mince.

Petit tuyau $\lambda = 104$.

Ouverture nue.	Ouverture avec membrane.
255	249 maximum.
305	249 minimum.

Gros tuyau $\lambda = 174$.

235	255 minimum.
316	255 maximum.

Le son propre à la membrane de caoutchouc devait avoir une longueur d'onde comprise entre 104^{mm} et 174^{mm}.

VIII.

Conclusions.

Nous avons recherché le rôle que peut jouer dans la réflexion des ondes sonores une membrane plus ou moins tendue fermant l'ouverture d'un tuyau sonore.

Trois cas sont à distinguer :

1° Le son propre à la membrane est inférieur au son à renforcer ; alors celle-ci donne un retard, de telle sorte que la longueur du tuyau doit être plus petite que celle qui convient pour le tuyau ouvert.

2° Le son propre à la membrane est supérieur au son à renforcer : alors la longueur du tuyau devient plus petite que celle qui convient à un tuyau complètement fermé.

3° Si l'unisson existe, le tuyau, muni de sa membrane, aura même longueur qu'un tuyau ouvert, toutes réserves faites sur les perturbations ordinaires.

Les sons transmis à l'extérieur par la membrane participent de ces effets spéciaux de réflexion, comme on peut s'en convaincre en recherchant les variations de leurs phases par une méthode qui repose sur la production d'interférences sonores.

SUR LA MESURE DES CHALEURS DE COMBUSTION;

PAR MM. BERTHELOT ET RECOURA.

MM. Berthelot et Vieille ont fait connaître une méthode nouvelle (1) pour la mesure des chaleurs de combustion des composés organiques, méthode qui consiste à les brûler instantanément à volume constant, dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, déjà employée par M. Berthelot pour la mesure de la chaleur de combustion des gaz (2). Il paraît utile de faire connaître les améliorations introduites depuis lors dans le fonctionnement de cet appareil, dont il existe aujourd'hui quatre exemplaires, mis en œuvre dans quatre laboratoires indépendants et par des opérateurs distincts, travaillant sous la direction de M. Berthelot, savoir : le laboratoire du Dépôt central des Poudres et Salpêtres, où l'appareil a été inventé d'abord, avec le concours de M. Vieille; le laboratoire privé de M. Louguinine, le laboratoire du Collège de France, avec le concours de MM. Recoura et Petit, et le laboratoire de la station de Chimie végétale de Meudon, avec la collaboration de M. André. Les résultats obtenus séparément sur une même substance, dans ces divers laboratoires, par des opérateurs différents, concordent, comme on le dira tout à l'heure, à un demi-centième.

On a déjà présenté dans ce Recueil des renseignements essentiels sur certains points délicats, tels que : la détermination de la valeur en eau de la bombe (6e série, t. X, p. 438 à 441); l'étude des effets calorifiques de la com-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 546, et t. X, p. 433.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 160; 1881.

pression de l'oxygène dans la bombe (même Mémoire, p. 437). Nous croyons utile d'examiner encore l'influence que peut exercer la présence de traces de gaz ou de vapeurs combustibles dans l'oxygène; puis nous donnerons certains renseignements pratiques sur l'exécution des expériences, et sur l'évaluation en eau des diverses parties de la bombe. Nous réunirons ensuite les mesures comparatives des chaleurs de combustion, faites sur la naphtaline et sur le rétène; enfin nous exposerons des expériences sur la glucose, le quinon, les acides benzoïque et salicylique.

I. — *Présence de matières combustibles dans l'oxygène.*

L'oxygène contient parfois quelques traces de matières combustibles, provenant soit de composés organiques introduits par accident au moment de la décomposition du chlorate de potasse, comme M. Stohmann l'a observé; soit de la présence de vapeurs, dérivées des huiles employées à lubrifier les pistons de la pompe à compression.

Pour prévenir les projections d'huile en gouttelettes, nous avons interposé, entre la pompe et le fil de cuivre creux qui transmet l'oxygène, un cylindre rempli de fines toiles métalliques superposées, que l'on visite de temps à autre. Mais il reste des doutes relativement à la présence des matières organiques dans le vase où l'on décompose le chlorate de potasse; à l'existence de petites quantités de carbone dans les bouteilles de fer employées pour cette même décomposition; enfin aux vapeurs provenant de l'action de l'huile des pistons sur l'oxygène, surtout lorsque ce gaz est comprimé à 24 atmosphères. L'oxygène garde en effet une odeur, presque insensible d'ailleurs, en sortant de la pompe.

Nous nous étions déjà assurés, avec M. Vieille, que cette cause d'erreur était négligeable. En effet, en opérant

la combustion d'un même corps au moyen de l'oxygène comprimé, d'une part, avec la pompe à compression ordinaire, et, d'autre part, avec la pompe à mercure de M. Cailletet, les résultats ont été identiques. Cependant, pour plus de certitude, nous avons cru utile depuis lors d'interposer sur le trajet du gaz, avant son entrée dans la bombe, un gros tube de cuivre rouge, long de 300^{mm}, épais de 25^{mm}, avec un canal intérieur de 5^{mm}. Ce tube est chauffé au rouge, sur une grille horizontale, pendant la traversée de l'oxygène : de façon à assurer la combustion des traces de vapeurs combustibles, combustion qui s'opère à la fois par l'oxygène échauffé et par l'oxyde de cuivre formé spontanément sur les parois intérieures du tube. Cette opération radicale enlève en effet à l'oxygène toute odeur.

Dans deux expériences spéciales, nous avons pesé l'acide carbonique, ainsi produit par les 8 litres de gaz que renfermait la bombe. Nous avons trouvé :

Première expérience..........	$0^{gr},0029$	CO^2
Seconde expérience..........	$0^{gr},0036$	

Cette dose répond à $0^{gr},001$ de carbone environ : quantité qui serait à peu près négligeable dans des expériences faites sur $0^{gr},500$ à $1^{gr},000$ de carbures d'hydrogène. Cependant, nous avons pris soin, dans toutes les expériences nouvelles que renferme le présent Mémoire, de faire passer ainsi l'oxygène comprimé à travers le tube de cuivre porté au rouge, avant son entrée dans la bombe. Au delà, il reprend la température ambiante, en traversant un fil de cuivre creux, disposé en serpentin et immergé dans un vase plein d'eau. Cette précaution ne complique en rien les appareils de mesure et elle donne toute sécurité.

Les traces d'acide carbonique, introduites par cette opération préalable, ne donnent lieu évidemment à aucune erreur calorimétrique, au moment de la mesure ultérieure de la chaleur de combustion.

II. — *Détails expérimentaux sur la disposition des expériences.*

Ces détails complètent et précisent ceux qui ont été donnés dans les Mémoires précédents.

1° *Matière* (matière solide). — La substance étant préalablement desséchée, on en pèse un poids un peu supérieur à celui que l'on veut brûler : $0^{gr},500$ à $1^{gr},000$ par exemple. Cette matière est alors mise dans un moule (bien sec et bien essuyé) et on l'y comprime, de façon à former une pastille bien compacte, qu'on pèse exactement dans la capsule de platine (tarée), où elle doit brûler plus tard. Le poids de la matière doit être choisi de façon que l'élévation de température de l'eau du calorimètre soit de 3° environ.

Les matières liquides peu volatiles peuvent être placées directement dans la capsule de platine.

2° *Préparation du cône d'inflammation.* — Le cône de platine isolé, qui sert à l'inflammation, doit être préparé à l'avance. Pour cela on l'enduit d'une couche bien uniforme et peu épaisse d'une solution alcoolique concentrée de gomme laque. On laisse sécher cette couche à la température ordinaire, pendant plusieurs heures. On passe ensuite une deuxième couche, que l'on fait sécher à l'étuve. L'ensemble de ces deux couches, l'une élastique et molle, l'autre dure et brisante, résiste très bien aux pressions énormes que le cône supporte ultérieurement.

On devra avoir plusieurs de ces cônes préparés à l'avance.

On prend un de ces cônes, on l'enduit d'une légère couche de graisse, et on l'introduit dans la cavité conique du couvercle de la bombe, après avoir bien nettoyé celle-ci. On le serre fortement et on le maintient par un écrou : on devra protéger la base du cône à l'intérieur de la bombe, en la recouvrant avec une lame de mica.

On vérifie alors que le cône est bien isolé électriquement; ce que l'on fait en essayant de faire fondre un petit fil de fer fin par le passage du courant.

On prépare alors la petite spirale de fer qui doit servir d'amorce. On se sert d'un fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre, qu'on enroule sur une épingle. On peut soit la peser, soit se borner à faire toujours le même nombre de tours (vingt, par exemple), pour n'avoir pas à peser la spirale chaque fois.

On attache cette petite spirale à la suspension de platine, avec du fil de platine, en ayant soin que le fil de fer ne présente aucune partie rectiligne.

On enduit le contour du couvercle avec une trace de silice en gelée, jouant le rôle de corps gras, en évitant d'en mettre à la partie inférieure.

On peut alors fixer au couvercle la capsule de platine qui renferme la matière et l'on fait en sorte que la spirale de fer repose sur la matière.

On met le couvercle en place sur la bombe, que l'on fait tourner doucement pour égaliser la couche de silice gélatineuse. On visse l'écrou et l'on serre à l'étau, en opérant avec des mâchoires de bois, pour ne pas risquer de déformer la bombe.

3° *Remplissage de la bombe.* — On met la pompe en communication avec le gros tube de cuivre chauffé au rouge, que doit traverser l'oxygène, et l'on donne quelques coups de piston pour remplir tout le système d'oxygène.

On visse alors l'orifice du robinet de la bombe à l'extrémité du tube de cuivre à l'aide d'un petit écrou spécial. Le robinet de la bombe étant fermé, on donne quelques coups de piston, pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuite de gaz par les écrous. On ouvre alors le robinet de la bombe, en la faisant tourner sur elle-même, et en maintenant fortement de l'autre main la molette de la vis-robinet. On y comprime de l'oxygène humide, jusqu'à ce que le

manomètre indique 25 atmosphères. Si l'on veut aller au delà, il faut fermer le robinet du manomètre.

4° *Expérience.* — On porte la bombe dans le calorimètre et l'on met assez d'eau dans l'instrument pour que la bombe soit immergée jusqu'au presse-étoupe du robinet supérieur. On agite l'eau de temps en temps; on vérifie qu'aucune bulle de gaz intérieur ne s'échappe à travers l'eau du calorimètre. On peut commencer les lectures au bout de dix minutes.

Un des fils d'une pile (5 ou 6 éléments au bichromate) est fixé à l'ajustage extérieur, lequel communique avec le cône isolé. L'autre fil est libre et servira à toucher la bombe, au moment où l'on voudra produire l'inflammation. Aussitôt après l'inflammation, il faut retirer les fils. On fait alors les lectures du thermomètre, ainsi qu'il sera dit plus loin.

L'expérience terminée, on ouvre ensuite l'écrou de la bombe au moyen de l'étau, et l'on essaye d'enlever le couvercle à la main; si on ne le peut pas, on revisse presque complètement l'écrou et on fait sauter le couvercle, en comprimant de l'air dans la bombe.

La bombe une fois ouverte, on recueille l'eau condensée sur ses parois et l'on y dose l'acide nitrique formé, avec une dissolution de soude au dixième. On joindra la chaleur dégagée par la formation de cet acide (dont le poids ne dépasse pas quelques centigrammes) à la chaleur dégagée par l'oxydation du fer, pour les retrancher du résultat.

5° *Après l'expérience.* — Le pas de vis intérieur de l'écrou-couvercle et le pas de vis extérieur du creuset doivent être soigneusement essuyés pour enlever l'eau. On y parvient facilement avec un large pinceau. On les enduit ensuite de vaseline par le même moyen. Ces précautions sont indispensables pour en prévenir l'oxydation.

La vis-robinet demande les mêmes précautions.

Après chaque expérience, il faut vérifier si le cône d'inflammation est encore isolé.

6° *Agitateur.* — Dans le but d'augmenter la précision des expériences, on a cru utile de mélanger les diverses couches d'eau du calorimètre et de produire une répartition uniforme de la température, au moyen d'un agitateur hélicoïdal, mû par des procédés mécaniques.

Cet agitateur, analogue à celui qui a été décrit dans la *Mécanique chimique* (t. I, p. 145), est formé de lames hélicoïdales, inclinées à 45° sur l'axe et douées d'une courbure convenable. Seulement, pour les expériences de combustion, on a fait fabriquer une demi-circonférence, ou plus exactement un demi-cylindre annulaire, au lieu du cylindre complet figuré dans l'Ouvrage précédent; chaque lame n'occupant qu'une moitié du pourtour de l'instrument. On fait exécuter à celui-ci, dans sa rotation, seulement une fraction de circonférence; de façon à laisser un cinquième environ de celle-ci absolument libre pendant toute la durée du mouvement. C'est dans cet espace libre que l'on suspend le thermomètre calorimétrique. On le lit à distance, avec une lunette pourvue d'un micromètre; ce qui permet d'apprécier les millièmes de degré. Les corrections initiales et finales, très petites d'ailleurs, se font ainsi avec une extrême régularité.

Le mouvement du demi-cylindre s'opère horizontalement; il est transmis à l'aide d'une double roue dentée et d'un bras de levier, et produit par un moteur électrodynamique Marcel Deprez. L'agitation produite par les palettes hélicoïdales est si énergique et si complète qu'une force motrice très faible et un très petit nombre de demi-révolutions y suffisent parfaitement.

7° *Valeur de la bombe en eau, calculée d'après le poids des diverses portions métalliques.* — On a donné dans un Mémoire précédent (ce Recueil, 6e série, t. X, p. 438-441) les procédés empiriques pour évaluer cette valeur en eau, et l'on a montré la concordance des résultats

fournis par ces procédés avec le calcul théorique ; voici les données de ce dernier :

PREMIÈRE BOMBE (Paris).

Chaleurs spécifiques.

Acier....................	0,1097 (1)
Platine..................	0,032
Laiton...................	0,093

	Acier doux.		Platine.		Laiton.	
	Poids.	Valeur en eau.	Poids.	Valeur en eau.	Poids.	Valeur en eau.
	gr		gr		gr	
Creuset............	1709,7	187,6	728,8	23,63	»	»
Couvercle..........	221,2	24,28	528,8	17,15	»	»
Vis-robinet........	11,7	1,28	»	»	20,0	1,86
Écrou du cône et douille de mise de feu..............	»	»	»	»	3,97	0,37
Accessoires mobiles servant à la suspension et à l'inflammation de la matière..........	»	»	33,0	1,07	»	»
Écrou de la bombe.	802,7	88,08	»	»	»	»
Pied mobile de la bombe...........	»	»	»	»	108,9	10,13
Calorimètre........	»	»	»	»	314,8	29,27
Agitateur vertical..	»	»	»	»	74,4	6,92

Récapitulation.

		Valeur en eau calculée.
	gr	
Acier........................	2745,3	301,24
Platine......................	1290,6	41,85
Laiton (sans le calorimètre et l'agitateur)................	132,9	12,36
Poids de la bombe......	4168gr,8	355,45
Trouvé par mesure directe..............		354,7

(1) Déterminée directement entre 10° et 14°.

Le poids de l'eau du calorimètre varie entre 1600gr et 2000gr, selon la hauteur du pied mobile. On le détermine très exactement chaque fois.

DEUXIÈME BOMBE (Meudon).

Chaleurs spécifiques.

Acier	0,1097
Platine	0,032
Laiton	0,093

	Acier doux.		Platine.		Laiton.	
	Poids.	Valeur en eau.	Poids.	Valeur en eau.	Poids.	Valeur en eau.
Creuset	gr 1659	182,1	gr 636	20,63	gr »	»
Couvercle	217,5	23,86	538,7	17,47	»	»
Vis-robinet	40	4,39	»	»	»	»
Écrou du cône et douille de mise de feu	»	»	»	»	4,5	0,42
Accessoires mobiles servant à la suspension et à l'inflammation de la matière	»	»	30,2	0,98	»	»
Écrou de la bombe	823,9	90,40	»	»	»	»
Pied mobile de la bombe	»	»	»	»	136,6	12,71
Calorimètre	»	»	»	»	271,1.	25,22

Récapitulation.

		Valeur en eau calculée.
Acier	gr 2740,5	300,75
Platine	1204,9	39,08
Laiton (sans le calorimètre)	141,1	13,13
Poids de la bombe	4086gr,4	352,96

L'évaluation en eau du calorimètre est facile, que ce vase soit en laiton ou en platine. Celle du thermomètre se

fait par les procédés ordinaires (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 162, 165).

On ne doit pas négliger la valeur en eau de l'oxygène comprimé dans la bombe, le volume de ce gaz répondant à 8 litres environ sous la pression ordinaire : ce qui fait environ 2 grammes en eau, quantité fort sensible dans ce genre d'expériences.

III. — *Mesures comparatives des chaleurs de combustion.*

Ces mesures ont été exécutées sur le rétène et sur la naphtaline.

Rétène.

MM. Berthelot et Vieille ont donné, dans une publication précédente (ce Recueil, 6e série, t. X, p. 447), la chaleur de combustion du rétène, mesurée avec l'appareil du Dépôt central des Poudres et Salpêtres : soit,

Pour 1^{gr} .... $9^{Cal},9255$

(moyenne de quatre déterminations).

MM. Berthelot et Recoura ont obtenu avec l'appareil du Collège de France,

Pour 1^{gr} : $9^{Cal},929$; $9^{Cal},890$; $9^{Cal},948$; soit, en moyenne, $9^{Cal},922$

(moyenne de trois déterminations). L'écart entre les deux moyennes obtenues avec deux appareils différents n'atteint pas un tiers de millième. Le détail des mesures précédemment faites par MM. Berthelot et Vieille a été donné dans ce Recueil. Voici celui de nos trois déterminations actuelles :

1. *Combustion du rétène.*

Poids de la matière	$0^{gr},5037$
Valeur en eau du système (Bombe, thermomètre, calorimètre, eau, gaz intérieur).........................	2292,0000
Poids de la spirale de fer...........	0,020
Poids de AzO^5 formé...............	$0^{éq},00068$

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
1re minute.	12° 175	9.........	14,325
2	12,175	10.........	14,315
3.........	12,175	11.........	14,305
Inflammation.		12.........	14,295
4.........	13,250	13.........	14,285
5.........	14,180		
6.........	14,330		
7.........	14,335		
8.........	14,335		

Maximum = 14°,335 (correction : 0°,04).

La température finale devrait donc être.	14°,375
Température initiale..................	12°,175
Variation de la température T.......	+ 2°,200

Q = 2,200 × 2,292	$+ 5^{Cal},042$
Correction pour la spirale.	— 0,032
Correction pour AzO^5 ...	— 0,010
Chaleur dégagée, Q....	$+ 5^{Cal},000$

Chaleur dégagée par la combustion de 1^{gr} de rétène = $9^{Cal},929$.

2. *Combustion du rétène.*

Poids de la matière................	$0^{gr},5045$
Valeur en eau du système...........	2292,0000
Poids de la spirale de fer...........	0,020
Poids de AzO^5 formé	$0^{éq},00074$

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
1 minute..	14°950	10.........	17,085
2.........	14,950	11.........	17,075
Inflammation.		12.........	17,065
3.........	15,850	13.........	17,055
4.........	16,930	14.........	17,045
5.........	17,105		
6.........	17,115		
7.........	17,110		
8.........	17,100		
9.........	17,095		

Maximum = 17°,110 (correction : 0°,036).
La température finale devrait donc être. 17°,046
Température initiale.................. 14,950

Variation de la température.. T = + 2°,196

	Cal
Q = 2,196 × 2,292...........	+ 5,032
Correction pour la combustion de la spirale de fer.........	− 0,032
Correction pour AzO^5........	− 0,010
Chaleur dégagée, Q..	+ 4^{Cal},990

D'où l'on déduit :

Chaleur dégagée par la combustion de 1^{gr} de rétène... 9^{Cal},890

3. *Combustion du rétène.*

	gr
Poids de la matière.................	0,5048
Valeur en eau du système...........	2180,000
Poids de la spirale de fer...........	0,022
Poids de AzO^5 formé...............	0,030

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
0 minute..	14,645	8.........	16,930
1.........	14,645	9.........	16,923 [1]
2.........	14,645	10.........	16,916
Inflammation.		11.........	16,908
3.........	16,000	12.........	16,902
4.........	16,800	13.........	16,895
5.........	16,935		
6.........	16,940		
7.........	16,935		

Maximum = 166,93 + 0,038 (correction).

La température finale devrait être......	$16^\circ,968$
Température initiale....................	14,645
	$T = +2^\circ,323$

	Cal
$Q = 2,323 \times 2,180$...........	5,065
Correction de la spirale de fer	— 0,035
Correction de AzO^5..........	— 0,08
	Q = + 5,022

Chaleur dégagée par la combustion de 1gr de rétène... $9^{Cal},948$

Naphtaline.

1° MM. Berthelot et Vieille ont obtenu avec l'appareil du Dépôt central :

Pour 1gr..................... $9^{Cal},7181$

(moyenne de trois déterminations, dont le détail a été donné précédemment).

2° M. Louguinine, travaillant dans son propre laboratoire, a obtenu :

---

[1] La lecture des millièmes de degré n'est pas certaine, car elle résulte d'une estimation; observation qui s'applique aussi aux expériences suivantes.

	Pour 1gr.	
	Cal	
1er échantillon de naphtaline...	9,7108 (4 dét.)	$9^{Cal},6961$ (1)
2e échantillon » ...	9,6813 (5 dét.)	

Le détail des mesures de M. Louguinine sera donné plus loin.

3° Enfin, M. Recoura a obtenu au Collège de France, dans une série qui lui est propre et dont le détail répond à celui des expériences faites sur le rétène et citées plus haut :

$P = 0^{gr},4907$; p (valeur en eau de la bombe)........	$2^{kg},176$
$0^{gr},6366$; p » »	$2^{kg},176$
Q pour 1^{gr} de naphtaline........................	$9^{Cal},675$
» »	$9^{Cal},653$

c'est-à-dire, en moyenne,

Pour 1^{gr}.................... $9^{Cal},664$

Ces trois séries donnent donc :

	Cal
MM. Berthelot et Vieille........	9,718
M. Louguinine.................	9,696
M. Recoura...................	9,664
Moyenne générale......	9,693

ce qui fait, pour une molécule, $C^{20}H^{8} = 128^{gr}$,

$+1240^{Cal},7$ à volume constant,
$+1241^{Cal},8$ à pression constante.

Et pour la chaleur de formation depuis les éléments :

C^{20} (diamant) + H^{8} gaz = $C^{20}H^{8}$ cristallisé, absorbe... $-25^{Cal},8$

(*Voir* ce Recueil, 6e série, t. X, p. 442.)

Depuis l'époque de ces expériences, nous avons fait

(1) Ces chiffres diffèrent très légèrement de ceux qui ont été donnés dans les *Comptes rendus* de mars 1887, par suite d'une évaluation plus exacte de la valeur en eau de la bombe.

encore quelques déterminations complémentaires sur la naphtaline, avec un échantillon apporté par M. Stohmann, professeur à l'Université de Leipzig, qui avait bien voulu venir étudier au Collège de France la nouvelle méthode. En voici les résultats :

Chaleur dégagée par la combustion de 1^{gr} *de matière.*

	Cal
(1)	9,692
(2)	9,674
(3)	9,692
(4)	9,694
(5)	9,690
Moyenne	9,688

Ce qui fait, pour *une molécule*, $C^{20}H^{8} = 128^{gr}$,

$1240^{Cal},1$ à volume constant,
$1241^{Cal},2$ à pression constante,

résultats tout à fait concordants avec les précédents.

Les déterminations individuelles ne s'écartent pas de plus d'un tiers de centième de la moyenne. Cette concordance a été obtenue par des opérateurs distincts, dont quelques-uns étaient encore au début de leur apprentissage de la méthode : nul doute que, d'ici à peu de temps, la concordance n'atteigne une précision encore supérieure à celle-là. Ajoutons que cette méthode, déjà appliquée par nous aux gaz et aux corps peu volatils, peut être étendue à tous les composés volatils par des artifices faciles à concevoir : il suffit en effet de renfermer ceux-ci, pour les peser, dans des ampoules extrêmement légères, soit de celluloïde, soit de caoutchouc ; ampoules pesées elles-mêmes à l'avance, et dont on obstrue le col, après remplissage, à l'aide d'un fil de platine ou autrement.

La chaleur propre de combustion de ces ampoules se détermine par des épreuves distinctes, faites sur la matière

qui les compose : leur poids étant minime, la correction résultante est peu considérable. L'inflammation de l'ampoule et de son contenu se fait exactement comme celles des matières fixes. Ainsi la nouvelle méthode pour mesurer les chaleurs de combustion est une méthode universelle.

CHALEURS DE COMBUSTION DE DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES;

Par MM. BERTHELOT et RECOURA.

Nous avons poursuivi l'étude des chaleurs de combustion par la nouvelle méthode de la bombe calorimétrique, en nous attachant à certaines mesures caractéristiques : soit comme contrôle de la méthode, soit comme comparaison avec nos preuves précédentes, soit comme importance des composés mis en expérience. Tels sont : la glucose, le quinon, l'acide benzoïque, l'acide salicylique.

1. Glucose : $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$.

Ce corps, fourni déjà comme pur par le commerce, a été purifié de nouveau par nous à l'aide de cristallisations dans l'alcool méthylique absolu, conformément au procédé de M. Soxhlet. Son inflammation n'est pas sans quelques difficultés.

Nous avons fait trois déterminations sur ce premier échantillon. En voici les données :

1. *Combustion de la glucose anhydre.*

	gr
Poids de la matière.................	0,8716
Valeur en eau du système...........	1470,50
Poids de la spirale de fer...........	0,02
Acide azotique formé............ ...	0^{éq},00067

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
0 minute..	7°,54	9.........	9,753
1.........	7,54	10.........	9,747
Inflammation.		11.........	9,742
2.........	8,44	12.........	9,737
3.........	9,44		
4.........	9,705		
5.........	9,761		
6.........	9,769		
7.........	9,763 (1)		
8.........	9,758		

Maximum = 9°,769 + 0,02 (correction).

La température initiale devrait donc être	9,789
Température initiale..................	7,540
Élévation.... T......	2°,249

	Cal
$Q = 2,249 \times 1,4705$..........	3,3062
Correction pour le fer.......	— 0,032
Correction pour AzO^5......	— 0,0096
Q............	3,2646

Chaleur dégagée par 1gr de glucose anhydre.......... 3Cal,745

2. *Combustion de la glucose anhydre.*

	gr
Poids de la matière................	0,9912
Valeur en eau du système...........	1470,5
Poids de la spirale de fer...........	0,02
Acide azotique formé...............	0éq,00076

(1) Voir la note de la page 301.

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
0 minute..	7°,23	11.........	9,761
1.........	7,23	12.........	9,755
2.........	7,232	13.........	9,748
Inflammation.		14.........	9,741
3.........	7,80	15.........	
4.........	9,24		
5.........	9,69		
6.........	9,762		
7.........	9,78		
8.........	9,78		
9.........	9,775		
10.........	9,768		

Maximum = 9°,775 + 0,038...........	9,813
Température initiale.................	7,232
Élévation...... T...	2,581

	Cal
Q = 2,581 × 1,4705.........	3,7953
Correction pour le fer........	— 0,032
Correction pour AzO^5........	— 0,011
Q.............	3,752

Chaleur dégagée par 1gr de glucose anhydre.......... 3Cal,784

3. *Combustion de la glucose anhydre.*

	gr
Poids de la matière................	1,5326
Valeur en eau du système...........	1472,3
Poids de la spirale de fer...........	0,02
Acide azotique formé...............	0éq,0009

Expérience.

Temps.	Température.	Temps.	Température.
Période initiale.		Période finale.	
0 minute..	9°,325	10.........	13,210
1.........	9,327	11.........	13,200
2.........	9,33	12.........	13,190
Inflammation.		13.........	13,180
3.........	10		
4.........	13		
5.........	13,175		
6.........	13,24		
7.........	13,242		
8.........	13,235		
9.........	13,220		

Maximum = 13°,22 + 0,055............	13,275
Température initiale..................	9,331
Élévation........ T.....	3,944

	Cal
Q = 3,944 × 1,4723..........	5,806
Correction pour Fe..........	− 0,032
Correction pour AzO^5.......	− 0,013
Q.............	3,761

Chaleur dégagée par 1gr de glucose anhydre.......... 3Cal,758

En résumé, ces trois déterminations ont fourni :

Poids de glucose anhydre.	T.	Chaleur de combustion rapportée à 1gr.
gr	o	Cal
0,8716.................	2,249	3,745
0,9912.................	2,581	3,784
1,5326.................	3,944	3,758
Moyenne......	»	3Cal,762

Soit, pour 1 molécule

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 180^{gr} :$$

+ 677Cal,2, à volume constant et à pression constante.

Ce nombre est sensiblement le même que la chaleur de combustion de la lactose, dans son état isomérique à la glucose, soit $+680^{Cal}$ (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. X, p. 459); il se confond aussi avec la moitié de la chaleur de combustion de la saccharose, $+677^{Cal},5$. Il y a donc concordance entre la nouvelle détermination et celles qui ont été publiées par MM. Berthelot et Vieille sur la saccharose et la lactose. Cependant, un scrupule nous étant venu, nous avons cru devoir répéter les déterminations avec un échantillon de glucose d'une autre préparation. La combustion présentant quelques difficultés, on a employé cette fois pour la commencer une petite amorce de naphtaline, déposée sur la pastille de glucose.

Ces nouvelles expériences ont donné, pour un gramme de glucose :

$$3^{Cal},706 \quad \text{et} \quad 3^{Cal},727; \quad \text{en moyenne, } 3^{Cal},716.$$

soit, pour une molécule, $+668^{Cal},9$; nombre inférieur de un centième environ au précédent.

Ces variations paraissent dues à la difficulté d'amener la glucose à un état de déshydratation absolument fixe, sans en modifier l'état moléculaire; lequel est changé, comme on sait, par l'échauffement et la fusion. Peut-être aussi la glucose retient-elle quelque peu des dissolvants alcooliques employés pour la purifier.

Nous nous bornerons à adopter la moyenne des deux séries, soit $+673^{Cal},1$.

On en conclut pour la chaleur de formation de la glucose par les éléments

$$C^{12}\,(\text{diamant}) + H^{12} + O^{12} = C^{12}H^{12}O^{12} \ldots \quad +304^{Cal},9.$$

Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau (liquide), pour constituer la glucose, absorberait :

$$C^{12}\,(\text{diamant}) + 12\,HO \text{ liq.} = C^{12}H^{12}O^{12} \text{ solide} \ldots \quad -109^{Cal},1.$$

Ces chiffres expliquent la chaleur dégagée par la fermentation alcoolique, ainsi que « la réserve d'énergie immanente aux hydrates de carbone et qui joue un si grand rôle dans la formation des principes immédiats des êtres organisés » et dans la production de la chaleur animale (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. X, p. 463. — *Voir* aussi le premier Mémoire de M. Berthelot sur cette question, même Recueil, 4e série, t. VI, p. 463; 1865).

2. Quinon : $C^{12}H^4O^4 = 108$.

Produit fourni par Kahlbaum; purifié au laboratoire du Collège de France par de nouvelles cristallisations dans l'éther.

Nous avons fait trois combustions, dont voici les données :

I. — *Quinon.*

Poids de la matière brûlée	1gr,1580
Élévation de température	2°,977
Valeur en eau du système	2388
Correction pour 0gr,0135 fer.	— 0Cal,0214
Correction pour 0gr,0693 AzO^6H	— 0Cal,0157

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		9	14,575
0 minute....	14°,58	10	15,575
1	14,579 (1)	Inflammation.	
2	14,579	11	15,700
3	14,578	12	17,200
4	14,578	13	17,450
5	14,577	14	17,495
6	14,577	15	17,500
7	14,576	16	17,490
8	14,576		

(1) *Voir* la note de la page 301.

Temps.		Temps.	
Période finale.			
17 minute....	17,480	22...........	17,419
18...........	17,468	23...........	17,408
19...........	17,453	24...........	17,395
20...........	17,441	25...........	17,383
21...........	17,430	26...........	17,371
		27...........	17,360

Chaleur dégagée (correction faite)............ $+7^{Cal},073$
Chaleur dégagée par 1^{gr}..................... $+6^{Cal},108$

II. — *Quinon.*

Poids de la matière brûlée.................. $1^{gr},1547$
Élévation de température.................... $2°,969$
Valeur en eau du système.................... 2388
Correction pour $0^{gr},0135$ fer................ $-0^{Cal},0214$
Correction pour $0^{gr},0787$ AzO^6H............ $-0^{Cal},0179$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		Période finale.	
0 minute....	14°,46	18...........	17,358
1...........	14,459	19...........	17,345
2...........	14,459	20...........	17,334
3...........	14,459	21...........	17,321
4...........	14,459	22...........	17,310
5...........	17,459	23...........	17,299
6...........	17,459	24...........	17,288
7...........	17,46	25...........	17,277
8...........	14,459	26...........	17,263
9...........	14,459	27...........	17,255
10...........	14,46	28...........	17,243
11...........	14,459	29...........	17,232
Inflammation.			
12...........	15,90		
13...........	17,16		
14...........	17,34		
15...........	17,376		
16...........	17,375		
17...........	17,366		

Chaleur dégagée (correction faite)............ $+7^{Cal},0509$
Chaleur dégagée par 1^{gr}..................... $+6^{Cal},106$

III. — *Quinon.*

Poids de la matière brûlée.............	$1^{gr},2005$
Élévation de température..............	$3^{o},0798$
Valeur en eau du système..............	$2^{kg},388$
Correction pour $0^{gr},0135$ fer............	$0^{Cal},0214$
Correction pour $0^{gr},0895$ AzO^6H........	$0^{Cal},0203$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		Période initiale.	
0 minute....	13°,82	16...........	16,826
1...........	13,82	17...........	16,815
2...........	13,82	18...........	16,803
3...........	13,819	19...........	16,794
4...........	13,82	20...........	16,782
5...........	13,819	21...........	16,773
6...........	13,82	22...........	16,762
7...........	13,82	23...........	16,752
8...........	13,82	24...........	16,741
	Inflammation.		
9...........	15,10		
10...........	16,40		
11...........	16,77		
12...........	16,841		
13...........	16,854		
14...........	16,848		
15...........	16,838		

Chaleur dégagée (correction faite)......	$7^{Cal},3145$
Chaleur dégagée par 1^{gr}.................	$6^{Cal},092$

En résumé :

P.	T.	Chaleur rapportée à 1^{gr} de quinon.
gr	o	Cal
1,1580.................	2,977	6,108
1,1547.................	2,969	6,106
1,2005.................	3,0798	6,092
Moyenne......	»	$6^{Cal},102$

Soit, pour 1 molécule = 108^{gr} : $+ 659^{Cal},02$.

La valeur est la même à volume constant et à pression constante; comme il arrive pour tous les composés qui renferment l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau.

Les déterminations qui seront données plus loin, faites avec M. Louguinine, ont donné

$$+654^{\text{Cal}},8;$$

l'écart, qui s'élève à près d'un centième, est attribuable à la difficulté de purifier absolument le quinon. Nous adopterons la moyenne : $+656^{\text{Cal}},8$.

On en déduit la chaleur de formation

$$C^{12}\text{ (diamant)} + H^4 + O^4 = C^{12}H^4O^4 \text{ cristallisé : } +45^{\text{Cal}},2.$$

Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau, pour constituer le quinon,

$$C^{12}\text{ (diamant)} + 2H^2O^2\text{ (liquide)} = C^{12}H^4O^4 \text{ cristallisé}$$

absorberait $-92^{\text{Cal}},8$.

Cette absorption est bien plus forte proportionnellement que celle qui a lieu dans la formation de la glucose, où l'union d'un poids triple, $6H^2O^5$, absorberait seulement $-109^{\text{Cal}},1$.

Aussi, en passant de la glucose au quinon,

$$C^{12}H^{12}O^{12} - 4H^2O^2 = C^{12}H^4O^4,$$

la séparation de l'eau

$$-4H^2O^2\text{(liquide), dégagerait } +10^{\text{Cal}},4.$$

Ces nombres ne sont pas sans quelque intérêt, si l'on se rappelle les relations établies par M. Prunier entre la série benzénique et la quercite, matière sucrée congénère des glucoses, ainsi que les travaux de M. Maquenne sur l'inosite, et les réactions connues de l'acide quinique, qui se transforme par déshydratation en dérivés quinoniques : on y reviendra tout à l'heure.

3. Acide benzoïque : $C^{14}H^{6}O^{4} = 122^{gr}$.

Deux échantillons ont été employés.

(1) Acide provenant de l'acide hippurique, vendu comme pur et soumis par nous à plusieurs recristallisations dans l'alcool.

Voici le détail de deux déterminations :

1. *Acide benzoïque* (de l'acide hippurique).

Poids de la matière brûlée	$1^{gr},1493$
Élévation de température	$3°,071$
Valeur en eau du système	$2^{kg},388$
Correction pour $0^{gr},0135$ fer	$-0^{Cal},0214$
Correction pour $0^{gr},0346$ $AzO^{6}H$	$-0^{Cal},0079$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		Période finale.	
0 minute	11°,86	18	14,870
1	11,859	19	14,860
2	11,858	20	14,850
3	11,858	21	14,840
4	11,858	22	14,830
5	11,858	23	14,820
6	11,857	24	14,810
7	11,857	25	14,800
8	14,856	26	14,790
9	11,856	27	14,780
10	11,865		
11	11,855		
	Inflammation.		
12	12,600		
13	14,100		
14	14,690		
15	14,840		
16	14,875		
17	14,878		

Chaleur dégagée (correction faite)	$7^{Cal},303$
Chaleur dégagée par 1^{gr}	$6^{Cal},354$

2. *Acide benzoïque* (de l'acide hippurique).

Poids de la matière brûlée	$1^{gr},2294$
Élévation de température	$3^{o},280$
Valeur en eau du système	$2^{kg},388$
Correction pour $0^{gr},0135$ fer	$-0^{Cal},0214$
Correction pour $0^{gr},0346$ AzO^6H	$-0^{Cal},0079$

Marche de la température.

Temps. Période initiale.		Temps. Période finale.	
0 minute	14°,18	18	17,410
1	14,181	19	17,400
2	14,181	20	17,390
3	14,182	21	17,380
4	14,182	22	17,370
5	10,183	23	17,360
6	14,183	24	17,350
7	15,183	25	17,340
8	14,184	26	17,328
9	14,184	27	17,318
10	14,185	28	17,308
11	14,186	29	17,297
	Inflammation.	30	17,288
12	14,900	31	17,278
13	16,700		
14	17,260		
15	17,390		
16	17,418		
17	17,417		

Chaleur dégagée (correction faite)	$+7^{Cal},805$
Chaleur dégagée par 1^{gr}	$+6^{Cal},349$

En résumé :

P.	T.	Q pour 1^{gr}.
gr	o	Cal
1,1493	3,071	6,354
1,2294	3,280	6,349
Moyenne	»	$6^{Cal},351$

(2) Acide provenant du benjoin par sublimation; recristallisé par nous dans l'eau.

Voici le détail de deux déterminations :

3. *Acide benzoïque* (du benjoin).

Poids de la matière brûlée....................	1gr,2538
Élévation de température....................	3°,335
Valeur en eau du système....................	2kg,388
Correction pour 0gr,0135 fer....................	— 0Cal,0214
Correction pour 0gr,0315 AzO^6H....................	— 0Cal,0071

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		Période finale.	
0 minute....	12°,959	20...........	16,228
1...........	12,959	21...........	16,218
2...........	12,96	22...........	16,206
3...........	12,96	23...........	16,197
4...........	12,961	24...........	16,185
5...........	12,961	25...........	16,177
6...........	12,962	26...........	16,164
7...........	12,962	27...........	16,157
8...........	12,963	28...........	16,143
9...........	12,964		
10...........	12,965		
11...........	12,965		
	Inflammation.		
12...........	13,30		
13...........	15,30		
14...........	16,000		
15...........	16,187		
16...........	16,240		
17...........	16,248		
18...........	16,242		
19...........	16,237		

Chaleur dégagée (correction faite)............	+ 7Cal,9355
Chaleur dégagée par 1gr....................	+ 6Cal,330

4. *Acide benzoïque* (du benjoin).

Poids de la matière brûlée	$1^{gr},2737$
Élévation de température	$3^{\circ},397$
Valeur en eau du système	$2^{kg},388$
Correction pour $0^{gr},0135$ fer	$-0^{Cal},214$
Correction pour $0^{gr},0315$ AzO^6H	$-0^{Cal},00715$

Marche de la température.

Temps. Période initiale.		Temps. Période finale.	
0 minute	$12^{\circ},185$	19	15,516
1	12,184	20	15,504
2	12,184	21	15,496
3	12,183	22	15,482
4	12,183	23	15,474
5	12,182	24	15,461
6	12,182	25	15,450
7	12,181	26	15,440
8	12,181	27	15,428
9	12,181	28	15,418
10	12,181	29	15,405
11	12,180		
12	12,180		
	Inflammation.		
13	12,800		
14	14,600		
15	15,320		
16	15,493		
17	15,522		
18	15,522		

Chaleur dégagée (correction faite)	$+8^{Cal},086$
Chaleur dégagée par 1^{gr}	$+6^{Cal},348$

En résumé :

P.	T.	Q pour 1 gramme.
$1^{gr},2538$	$3^{\circ},335$	$6^{Cal},330$
$1^{gr},2737$	$3^{\circ},397$	$6^{Cal},348$
Moyenne...	»	$6^{Cal},339$

La moyenne générale des deux séries est : $6^{\text{Cal}},345$.

Les déterminations faites avec M. Louguinine (*voir* plus loin) ont donné : $6^{\text{Cal}},322$; chiffre qui ne s'écarte que de 3 millièmes.

Moyenne générale des trois séries : $6^{\text{Cal}},337$; ce qui fait pour une molécule = 122^{gr} :

$+773^{\text{Cal}},1$ à volume constant ;
$+772^{\text{Cal}},8$ à pression constante.

La formation par les éléments

C^{14}(diamant) + H^6 + O^4 = $C^{14}H^6O^4$ crist., dégage $+92^{\text{Cal}},2$.

La chaleur mise en jeu par la transformation de l'acide benzoïque en benzine

$C^{14}H^6O^4$ crist. = $C^{12}H^6$ liq. + C^2O^4 gaz,
est égale à........................... $+773^{\text{Cal}} - 776 = -3^{\text{Cal}}$

quantité fort petite; négative d'ailleurs comme pour l'acide acétique changé en formène.

4. Acide salicylique : $C^{14}H^6O^6 = 138$.

Échantillon fourni par Kahlbaum et recristallisé dans l'eau, au laboratoire.

Voici le détail de trois déterminations :

I. — *Acide salicylique.*

Poids de la matière brûlée....................	$1^{\text{gr}},2230$
Élévation de température....................	$2°,737$
Valeur en eau du système....................	$2^{\text{kg}},388$
Correction pour $0^{\text{gr}},0135$ fer..................	$-0^{\text{Cal}},0214$
Correction pour $0^{\text{gr}},0441$ AzO^6H...........	$-0^{\text{Cal}},0100$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		Période finale.	
0 minute....	1°,2016	16...........	14,696
1...........	12,015	17...........	14,686
2...........	12,015	18...........	14,679
3...........	12,014	19...........	14,670
4...........	12,014	20...........	14,660
5...........	12,013	21...........	14,650
6...........	12,013	22...........	14,640
7...........	12,012	23...........	14,630
8...........	12,011	24...........	14,620
9...........	12,010	25...........	14,610
10...........	12,010	26...........	14,600
Inflammation.			
11...........	12,700		
12...........	14,100		
13...........	14,550		
14...........	14,660		
15...........	14,692		

Chaleur dégagée (correction faite)........... $+6^{Cal},5056$
Chaleur dégagée par 1^{gr} .... $+5^{Cal},320$

II. — *Acide salicylique.*

Poids de la matière brûlée.................. $1^{gr},2900$
Élévation de la température................ $2^{\circ},883$
Valeur en eau du système.................. $2^{kg},388$
Correction pour $0^{gr},0135$ fer................. $-0^{Cal},0214$
Correction pour $0^{gr},0246$, AzO^6H............ $-0^{Cal},0056$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		6...........	12,160
0 minute....	12°,161	7...........	12,160
1...........	12,161	8...........	12,160
2...........	12,161	9...........	12,160
3...........	12,160	10...........	12,160
4...........	12,160	11...........	12,159
5...........	12,160		

Temps.		Temps.	
	Inflammation.	22	14,947
12 minute	12°,600	23	14,939
13	14,280	24	14,925
14	14,820	25	14,919
15	14,960	26	14,907
16	14,990	27	14,898
17	14,990	28	14,890
18	14,982	29	14,880
Période finale.		30	14,870
19	14,977	31	14,860
20	14,964	32	14,850
21	14,958	33	14,840

Chaleur dégagée (correction faite) .... $+6^{\text{Cal}},870$
Chaleur dégagée pour 1^{gr} .... $+5^{\text{Cal}},326$

III. — *Acide salicylique.*

Poids de la matière brûlée .... $1^{\text{gr}},1942$
Élévation de la température .... $2^{\circ},679$
Valeur en eau du système .... $2^{\text{kg}},388$
Correction pour $0^{\text{gr}},0135$ fer .... $-0^{\text{Cal}},0214$
Correction pour $0^{\text{gr}},0529$, AzO^6H .... $-0^{\text{Cal}},012$

Marche de la température.

Temps.		Temps.	
Période initiale.		15	13,940
0 minute	11°,301	16	13,938
1	11,301	Période finale.	
2	11,301	17	13,934
3	11,302	18	13,926
4	11,301	19	13,919
5	11,302	20	13,910
6	11,303	21	13,902
7	11,302	22	13,897
8	11,303	23	13,890
9	11,303	24	13,881
10	11,303	25	13,874
	Inflammation.	26	13,863
11	12,600	27	13,858
12	13,500	28	13,85
13	13,830	29	13,842
14	13,920		

Chaleur dégagée (correction faite)........... $+6^{Cal},364$
Chaleur dégagée par 1^{gr}..................... $+5^{Cal},331$

En résumé :

P.	T.	Q pour 1 gramme.
gr	o	Cal
1,2230....................	2,737	5,320
1,2900....................	2,883	5,326
1,1942....................	2,679	5,331
Moyenne.......	»	+5,326

Pour 1 molécule

$$C^{14}H^6O^6 = 138^{gr} : +734^{Cal},99,$$

à volume constant et à pression constante.

D'après la chaleur de transformation de l'acide salicylique ($-6^{Cal},3$) en phénol solide et gaz carbonique, mesurée par MM. Berthelot et Werner (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. VII, p. 159), et la chaleur de combustion du phénol, mesurée par MM. Berthelot et Vieille (même Recueil, t. X, p. 453), on aurait :

$$+737,1 - 6,3 = +730^{Cal},8.$$

L'écart des deux nombres ne dépasse guère un demi-centième : concordance satisfaisante pour des valeurs déduites de données si diverses.

Nous poursuivons ces recherches dans deux directions différentes : d'une part, nous avons commencé à déterminer la mesure de la chaleur de combustion du carbone pur sous ses différents états, mesure qui n'a pas été reprise depuis le temps de Favre et Silbermann, malgré son caractère fondamental pour le calcul des chaleurs de formation des composés organiques. D'autre part, nous allons étendre la nouvelle méthode à la chaleur de combustion des corps liquides et volatils, à l'aide d'un artifice très simple, qui consiste à enfermer ceux-ci, pour les peser, dans de petites ampoules combustibles.

CHALEURS DE COMBUSTION;

PAR MM. BERTHELOT ET LOUGUININE.

Voici des mesures de chaleur de combustion, exécutées avec des matériaux très purs, et avec le plus grand soin, mais au moyen d'une bombe calorimétrique de capacité beaucoup moindre que celle qui est employée au Collège de France. Les unes de ces mesures contrôlent les mesures effectuées avec les autres appareils ; les autres sont nouvelles. Elles ont porté sur la naphtaline, le phénol, l'acide benzoïque, l'acide cuminique son homologue, le quinon et l'hydroquinon, qui en diffère par $2^{éq}$ d'hydrogène (relation d'aldéhyde à alcool), le pyrogallol, qui forme avec l'hydroquinon, le phénol et la benzine, une série de termes différant seulement par l'oxygène, progressivement combiné pour constituer des fonctions alcooliques.

Une série de comparaisons théoriques fondamentales sont donc comprises dans ces déterminations, indépendamment des contrôles numériques de la méthode.

Voici les résultats, en commençant par le détail de la valeur en eau des appareils (p. 296 et 297).

Valeur en eau de l'appareil.

Calorimètre, agitateur, et pied de la bombe, en laiton............	292,17 gr	× 0,094	= 27,462
Creuset en acier.................	597	× 0,1097	= 64,942
Couvercle en acier..............	200	× 0,1097	= 21,940
Couvercle extérieur en acier.....	258,67	× 0,1097	= 28,376
Platine de l'appareil.............	747,47	× 0,032	= 23,919
Godet et appendice (tige et rondelle en platine)...............	21,367	× 0,032	= 0,684
Écrou et tige de l'isolateur (en acier).	4,3112	× 0,1097	= 0,473

Rondelle en ivoire	$0^{gr},1800 \times 0,5$	=	0,090
Isolateur n° 2	$9,8777 \times 0,032$	=	0,316
Bande de caoutchouc isolant le pied de la bombe	$1,85 \times 0,34$	=	0,629
Rondelle et matière	$2,429 \times 0,19$	=	0,462
Thermomètre n° 7108			1,58
Oxygène comprimé à 24^{atm}			1,180
	$\Sigma = 172,323$		

A déduire :

La chaleur de formation de l'oxyde de fer pour $0^{gr},015$ de fer . . . . $17^{cal},18$

Celle de 40^{mg} de AzO^5 dissous . . . . $\frac{28,600+0,040}{122} = 9,38$

$S = 26^{cal},56$

Chaleur de combustion de la naphtaline (Kahlbaum; comprimée en pastilles pour la combustion).

I.

$$\text{Eau} = 797,67 \times 1,0012 = 798,627 \qquad \Delta t = 0^\circ,051$$
$$172,323 \qquad t_1 - t = 3,591$$
$$P = 970,950$$
$$970,950 \times 3,591 = 3506,100$$
$$-\ 26,560$$
$$\frac{3479,54}{0,3572} = p$$

Pour 1^{gr}...... $9741^{cal},2$

II.

$$\text{Eau} = 797,75 \times 1,0012 = 798,707 \qquad \Delta t = 0^\circ,049$$
$$122,323 \qquad t_1 - t = 3^\circ,483$$
$$P = 971,030$$
$$791,030 \times 3,483 = 3382,098$$
$$-\ 26,560$$
$$\frac{3355,538}{0,3456} = p$$

Pour 1^{gr}...... $9709^{cal},3$

III.

$$\text{Eau} = 797,70 \times 1,0012 = 798,657 \qquad \Delta t = 0°,053$$
$$172,323 \qquad t_1 - t = 3°,493$$
$$\text{P} = 970,980$$
$$970,980 \times 3,493 = 3391,633$$
$$-26,560$$
$$\frac{3365,073}{0,3466 = p}$$

Pour 1^gr^...... 9708^cal^,8

IV.

$$\text{Eau} = 797,75 \times 1,0012 = 798,707 \qquad \Delta t = 0°,049$$
$$172,323 \qquad t_1 - t = 3°,457$$
$$\text{P} = 971,030$$
$$971,030 \times 3,457 = 3356,851$$
$$-26,560$$
$$\frac{3330,291}{0,3439 = p}$$

Pour 1^gr^...... 9683^cal^,9

Ainsi nous avons pour cet échantillon de naphtaline :

	Chaleur dégagée dans la combustion de 1^gr^ de matière.
	cal
1..............................	9741,2
2..............................	9709,3
3..............................	9708,8
4..............................	9683,9
Moyenne........	9710,8

Naphtaline (Billaud; non comprimée en pastilles).

I.

$$\text{Eau} = 798{,}3 \times 1{,}0012 = 799{,}258 \qquad \Delta t = 0^\circ{,}042$$
$$172{,}323 \qquad t_1 - t = 3^\circ{,}350$$
$$P = 971{,}581$$

$$971{,}581 \times 3{,}360 = 3264{,}512$$
$$-26{,}560$$
$$3237{,}952$$
$$0{,}3348 = p$$

Pour 1gr...... 9671cal,3

II.

$$\text{Eau} = 798{,}08 \times 1{,}0012 = 799{,}038 \qquad \Delta t = 0^\circ{,}046$$
$$172{,}323 \qquad t_1 - t = 3^\circ{,}332$$
$$P = 971{,}361$$

$$971{,}361 \times 3{,}332 = 3236{,}575$$
$$-26{,}560$$
$$3210{,}015$$
$$0{,}3319 = p$$

Pour 1gr...... 9671cal,7

III.

$$\text{Eau} = 798{,}15 \times 1{,}0012 = 799{,}108 \qquad \Delta t = 0^\circ{,}050$$
$$172{,}323 \qquad t_1 - t = 3^\circ{,}362$$
$$P = 971{,}431$$

$$971{,}431 \times 3{,}362 = 3265{,}951$$
$$-26{,}560$$
$$3239{,}391$$
$$0{,}3334 = p$$

Pour 1gr...... 9716cal,2

Même substance en pastilles comprimées.

IV.

Eau = 797,84 × 1,0012 = 798,797 $\Delta t = 0°,046$
172,323 $t_1 - t = 3°,460$
P = 971,120

971,120 × 3,460 = 3360,075
—26,560
3333,515
0,343 = p

Pour 1^{gr}...... $9696^{cal},1$

V.

Eau = 797,57 × 1,0012 = 798,527 $\Delta t = 0°,051$
172,323 $t_1 - t = 3°,443$
P = 970,850

970,850 × 3,443 = 3342,637
—26,560
3316,077
0,3436 = p

Pour 1^{gr}...... $9651^{cal},0$

Ainsi nous avons pour cet échantillon, en réunissant les deux groupes d'expériences :

	Chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de matière.
	cal
1..............................	9671,3
2..............................	9671,7
3..............................	9716,2
4..............................	9696,1
5..............................	9651,0
Moyenne........	9681,3

Nous avons donc en définitive :

	cal
Pour la naphtaline Kahlbaum..	9710,8
Pour la naphtaline Billaud	9681,3
Moyenne définitive....	9696,1

La nouvelle série, faite par MM. Berthelot et Recoura, avec un échantillon apporté par M. Stohmann, a donné $9^{\mathrm{Cal}},688$: ce qui ne diffère que d'un millième.

En adoptant la moyenne générale $9^{\mathrm{Cal}},692$, résultant de 27 déterminations faites avec trois appareils et par trois groupes distincts d'expérimentateurs (p. 302, 303), on doit être fort près de la vérité.

Il en résulte pour la chaleur de combustion d'une molécule de naphtaline, $C^{20}H^{8} = 128^{\mathrm{gr}}$:

$+1240^{\mathrm{Cal}},5$ à volume constant;

$+1241^{\mathrm{Cal}},6$ à pression constante.

Pour la chaleur de formation par les éléments

$$C^{20}\,(\text{diamant}) + H^{8}\,(\text{gaz}) = C^{20}H^{8}\,(\text{cristallisée}) :$$

$-25^{\mathrm{Cal}},6$.

II. — Phénol.

1° Kahlbaum. Distillé entre 182°-182°,5.

Cinq déterminations très concordantes, que nous jugeons inutile de reproduire en détail, ont donné comme moyenne, pour la chaleur de combustion de 1^{gr} de phénol, $7^{\mathrm{Cal}},7626$. Mais le produit ne semblant pas absolument pur, nous l'avons de nouveau redistillé ; il a passé ensuite à point fixe : 181°,0 (température corrigée).

L'échantillon de phénol, ainsi deux fois redistillé et passant en entier à 181°,0, est très pur et très dur.

3 déterminations nouvelles ont été faites. En voici le détail :

I.

Eau corrigée = 798,657 $\Delta t = 0°,038$
171,704 $t_1 - t = 2°,078$

P = 970,361

970,361 × 2,078 = 2016,410
−26,560
1989,850
0,2539 = p

Pour 1gr...... 7837cal,1

II.

Eau corrigée = 798,547 $\Delta t = 0°,032$
171,704 $t_1 - t = 2°,098$

P = 970,251

970,251 × 2,098 = 2035,587
−26,560
2009,027
0,2574 = p

Pour 1gr...... 7805cal,1

III.

Eau corrigée = 798,717 $\Delta t = 0°,024$
171,704 $t_1 - t = 2°,060$

P = 970,421

970,421 × 2,060 = 1999,067
−26,560
1972,507
0,2527 = p

Pour 1gr...... 7805cal,7

Ainsi nous avons, pour cet échantillon de phénol :

	Chaleur de combustion de 1gr de phénol cristallisé.
	cal
1............................	7837,1
2............................	7805,1
3............................	7805,7
Moyenne..........	7815,97

2° Échantillon de phénol donné par M. Beilstein ; distillé à 180°-181° ; très pur :

I.

Eau corrigée $= 798,717$ $\Delta t = 0°,031$

$171,704$ $t_1 - t = 2°,091$

$P = 970,421$

$970,421 \times 2,091 = 2029,150$

$-26,560$

$\dfrac{2002,59}{0,2560 = p}$

Pour 1gr...... 7822cal,6

II.

Eau corrigée $= 798,717$ $\Delta t = 0°,022$

$171,704$ $t_1 - t = 2°,090$

$P = 970,421$

$970,421 \times 2,090 = 2028,1899$

$-26,560$

$\dfrac{2001,63}{0,2572 = p}$

Pour 1gr...... 7782cal,4

III.

Eau corrigée $= 798,737$ $\Delta t = 0°,019$

$171,704$ $t_1 - t = 2°,055$

$P = 970,441$

$970,441 \times 2,055 = 1994,256$

$-26,560$

$\dfrac{1971,696}{0,2524 = p}$

Pour 1gr...... 7811cal,8

IV.

Eau corrigée = 798,657 $\Delta t = 0°,021$
171,704 $t_1 - t = 2°,033$

P = 970,361

970,361 × 2,033 = 1972,744
− 26,560
1946,184
0,2495 = p

Pour 1gr...... 7800cal,3

V.

Eau corrigée = 798,557 $\Delta t = 0°,038$
171,704 $t_1 - t = 2°,098$

P = 970,261

970,261 × 2,098 = 2035,608
−26,560
2009,048
0,2573 = p

Pour 1gr...... 7808cal,2

Nous avons donc pour cet échantillon de phénol le nombre suivant, correspondant à la combustion de 1gr de substance :

	cal
1	7822,6
2	7782,4
3	7811,8
4	7800,3
5	7808,2
Moyenne..........	7805,1

La moyenne de la série précédente a été de 7815cal,97 et la moyenne générale des deux séries est 7810cal,5.

Les mesures de MM. Berthelot et Vieille, exécutées aussi sur un échantillon très pur (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 453) ont donné 7835cal,6.

Ces résultats doivent être regardés comme aussi concordants que possible, pour un corps si difficile à obtenir dans une absolue pureté.

III. — Acide benzoïque

(*Échantillon acheté chez Kahlbaum*).

Cet acide a été resublimé par nous; car le point de fusion de l'acide envoyé de Berlin était un peu trop faible. Resublimé, il fondait à 120°,5.

I.

Eau corrigée = 798,787 $\Delta t = 0°,032$
171,704 $t_1 - t = 2°,314$
P = 970,491

970,491 × 2,314 = 2245,716
−26,560
2219,156
0,3512 = p

Pour 1gr...... 6318cal,8

II.

Eau corrigée = 798,747 $\Delta t = 0°,035$
171,704 $t_1 - t = 2°,319$
P = 970,451

970,451 × 2,319 = 2250,476
−26,560
2223,916
0,3520 = p

Pour 1gr...... 6317cal,9

III.

Eau corrigée = 798,717 $\Delta t = 0°,028$
171,704 $t_1 - t = 2°,302$
P = 970,421

970,421 × 2,302 = 2233,909
−26,560
2207,349
0,3485 = p

Pour 1gr...... 6333cal,9

IV.

Eau corrigée = 798,767 $\quad\quad \Delta t = 0°,028$
171,704 $\quad\quad t_1 - t = 2°,326$
P = 970,471

970,471 × 2,326 = 2257,316
−26,560
2230,756
0,3531 = p

Pour 1gr...... 6317cal,6

Ainsi nous avons, pour la chaleur de combustion de 1gr d'acide benzoïque :

	cal
1...........................	6317,6
2...........................	6333,9
3...........................	6317,9
4...........................	6318,8
Moyenne.........	6322,1

MM. Berthelot et Recoura ont obtenu (2 séries d'expériences, ce Volume, p. 313 à 317) : 6345.

L'accord est aussi parfait que possible.

IV. — Acide cuminique.

L'acide a été acheté chez Kahlbaum : il a été recristallisé dans l'alcool et obtenu en beaux cristaux. Il a donné à l'analyse :

Trouvé		Théorie	
	Pour 100.		Pour 100.
C.....	73,34	C.....	73,17
H.....	7,64	H.....	7,31

I.

Eau corrigée = 798,667 $\quad\quad \Delta t = 0°,034$
171,704 $\quad\quad t_1 - t = 1°,980$
P = 970,371

970,371 × 1,980 = 1921,335
−26,56
1894,775
0,2510 = p

Pour 1gr...... 7548cal,9

II.

Eau corrigée = 798,717 $\Delta t = 0°,023$
171,704 $t_1 - t = 2°,021$

P = 970,421

970,421 × 2,021 = 1961,221
−26,560

1934,661

0,2564 = p

Pour 1gr...... 7545cal,5

III.

Eau corrigée = 798,757 $\Delta t = 0°,036$
171,704 $t_1 - t = 2°,096$

P = 970,461

970,461 × 2,096 = 2034,086
−26,560

2007,526

0,2656 = p

Pour 1gr...... 7558cal,5

IV.

Eau corrigée = 798,717 $\Delta t = 0°,022$
171,704 $t_1 - t = 2°,058$

P = 970,421

970,421 × 2°,058 = 1997,120
−26,560

1970,566

0,2607 = p

Pour 1gr...... 7558cal,8

V.

Eau corrigée = 798,888 $\Delta t = 0°,028$
171,704 $t_1 - t = 1°,992$

P = 970,592

970,592 × 1°,992 = 1933,419
−26,560

1906,859

0,2524 = p

Pour 1gr...... 7554cal,9

Ainsi nous avons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1gr d'acide cuminique :

	cal
1.	7548,9
2.	7545,5
3.	7558,5
4.	7558,8
5.	7554,9
Moyenne	7553,3

Cela fait, pour une molécule $C^{20}H^{12}O^4 = 164^{gr}$,

$+ 1239^{Cal},3$ à volume constant
$+ 1237^{Cal},7$ à pression constante.

L'excès de la chaleur de combustion d'une molécule d'acide cuminique, $C^{20}H^{12}O^4$, sur celle d'une molécule d'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, son homologue, est de

$$464,9 \quad \text{ou} \quad 155 \times 3.$$

C'est la différence approchée qui répond en général aux corps homologues, telle qu'elle a été signalée et définie en 1865 par M. Berthelot (ce Recueil, 4e série, t. VI, p. 345).

V. — Quinon.

Purifié par sublimation et analysé.

Analyse.		Théorie.	
	Pour 100.		Pour 100.
C.....	66,99	C.....	66,67
H.....	4,05	H.....	3,68

I.

Eau corrigée = 798,767 $\qquad \Delta t = 0^\circ,022$
171,704 $\qquad t_1 - t = 2^\circ,073$
P = 970,471

970,471 × 2°073 = 2011,786
—26,560
$\frac{1985,226}{0,3286} = p$

Pour 1gr...... $6041^{cal},5$

II.

$$\text{Eau corrigée} = 798,597 \qquad \Delta t = 0°,019$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 2°,007$$
$$P = 970,301$$
$$970,301 \times 2°,007 = 1947,394$$
$$-26,560$$
$$\frac{1920,834}{0,3100} = p$$

Pour 1gr...... 6078cal,6

III.

$$\text{Eau corrigée} = 798,697 \qquad \Delta t = 0°,022$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 2°,068$$
$$P = 970,401$$
$$970,401 \times 2°,068 = 2006,789$$
$$-26,560$$
$$\frac{1980,229}{0,3261} = p$$

Pour 1gr...... 6072cal,5

IV.

$$\text{Eau corrigée} = 798,727 \qquad \Delta t = 0°,026$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 2°,006$$
$$P = 970,431$$
$$970,431 \times 2°,006 = 1946,685$$
$$-26,560$$
$$\frac{1920,125}{0,3165} = p$$

Pour 1gr...... 6066cal,8

V.

$$\text{Eau corrigée} = 798,597 \qquad \Delta t = 0°,029$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 2°,013$$
$$P = 970,301$$
$$970,301 \times 2°,013 = 1953,216$$
$$-26,560$$
$$\frac{1926,656}{0,3186} = p$$

Pour 1gr...... 6047cal,3

Ainsi nous avons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1gr de quinon :

	cal
1	6041,5
2	6078,6
3	6072,5
4	6066,8
5	6047,3
Moyenne	6061,3

MM. Berthelot et Recoura ont obtenu (ce Volume, p. 311) : 6102; résultat concordant dans la mesure de la pureté du quinon, laquelle laisse toujours quelque incertitude.

VI. — Hydroquinon.

Purifié par cristallisation dans l'eau.

Analyse.		Théorie.	
	Pour 100		Pour 100
C	65,65	C	65,45
H	5,79	H	5,45

I.

Eau corrigée = 798,858 $\Delta t = 0°,023$

171,704 $t_1 - t = 2°,229$

P = 970,562

970,562 × 2°,229 = 2163,383

−26,560

2136,823

0,3449 = p

Pour 1gr...... 6195cal,5

II.

Eau corrigée = 798,978 $\Delta t = 0°,024$

171,704 $t_1 - t = 2°,256$

P = 970,682

970,682 × 2°,256 = 2189,859

−26,560

2163,299

0,3468 = p

Pour 1gr...... 6237cal,9

III.

$$\text{Eau corrigée} = \begin{array}{r} 798,928 \\ 171,704 \\ \hline \end{array} \qquad \Delta t = 0^\circ,022$$
$$t_1 - t = 2^\circ,320$$
$$P = 970,632$$
$$970,632 \times 2^\circ,320 = \begin{array}{r} 2251,866 \\ -26,560 \\ \hline 2225,306 \\ \hline 0,3563 = p \end{array}$$

Pour 1gr...... $6245^{cal},6$

IV.

$$\text{Eau corrigée} = \begin{array}{r} 798,757 \\ 171,704 \\ \hline \end{array} \qquad \Delta t = 0^\circ,034$$
$$t_1 - t = 2^\circ,234$$
$$P = 970,461$$
$$970,461 \times 2^\circ,234 = \begin{array}{r} 2168,01 \\ -26,56 \\ \hline 2141,45 \\ \hline 0,3438 = p \end{array}$$

Pour 1gr...... $6228^{cal},8$

V.

$$\text{Eau corrigée} = \begin{array}{r} 798,868 \\ 171,704 \\ \hline \end{array} \qquad \Delta t = 0^\circ,026$$
$$t_1 - t = 2^\circ,326$$
$$P = 970,572$$
$$970,572 \times 2^\circ,326 = \begin{array}{r} 2257,551 \\ -26,560 \\ \hline 2230,991 \\ \hline 0,3586 = p \end{array}$$

Pour 1gr...... $6221^{cal},4$

VI.

$$\text{Eau corrigée} = \begin{array}{r} 798,838 \\ 171,704 \\ \hline \end{array} \qquad \Delta t = 0^\circ,031$$
$$t_1 - t = 2^\circ,267$$
$$P = 970,542$$
$$970,542 \times 2^\circ,267 = \begin{array}{r} 2200,219 \\ -26,560 \\ \hline 2173,659 \\ \hline 0,3479 = p \end{array}$$

Pour 1gr...... $6247^{cal},9$

Ainsi, nous avons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 gramme d'hydroquinon

	cal
1.	6195,5
2.	6237,9
3.	6245,6
4.	6228,8
5	6221,4
6.	6247,9
Moyenne.	6229,5

Cela fait pour une molécule $C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$: $+685^{Cal},24$ à volume constant ; $+684^{Cal},9$ à pression constante.

On a en outre, pour la chaleur de formation par les éléments :

C^{12}(diamant) $+ H^6 + O^4 = C^{12}H^6O^4$ crist., dégage. . . $+86^{Cal},1$

On a encore pour la transformation du quinon en hydroquinon par fixation d'hydrogène

$$C^{12}H^4O^4 + H^2 = C^{12}H^6O^4 \ldots\ldots \quad +40^{Cal},9.$$

D'après l'action du brome, MM. Berthelot et Werner avaient évalué cette quantité à $+43^{Cal}$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 124).

VII. — Pyrogallol, $C^{12}H^6O^6 = 126$.

Purifié par cristallisation dans l'alcool et compression à la presse.

	Analyse.		Théorie.
	Pour 100		Pour 100
C.	57,33	C.	57,14
H.	5,24	H.	4,76

I.

$$\text{Eau corrigée} = 798,757 \qquad \Delta t = 0^\circ,017$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 1^\circ,933$$
$$P = 970,461$$
$$970,461 \times 1^\circ,937 = 1879,783$$
$$-26,560$$
$$1853,223$$
$$0,3681 = p$$

Pour 1^{gr}...... $5034^{cal},6$

II.

$$\text{Eau corrigée} = 798,848 \qquad \Delta t = 0^\circ,019$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 1^\circ,891$$
$$P = 970,552$$
$$970,552 \times 1^\circ,891 = 1835,314$$
$$-26,560$$
$$1808,754$$
$$0,3587 = p$$

Pour 1^{gr}...... $5042^{cal},5$

III.

$$\text{Eau corrigée} = 798,777 \qquad \Delta t = 0^\circ,017$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 1^\circ,891$$
$$P = 970,481$$
$$970,481 \times 1^\circ,891 = 1835,1796$$
$$-26,56$$
$$1808,62$$
$$0,3606 = p$$

Pour 1^{gr}...... $5015^{cal},6$

IV.

$$\text{Eau corrigée} = 798,918 \qquad \Delta t = 0^\circ,023$$
$$171,704 \qquad t_1 - t = 1^\circ,797$$
$$P = 970,612$$
$$970,612 \times 1^\circ,797 = 1744,1898$$
$$-26,56$$
$$1717,6298$$
$$0,3427 = p$$

Pour 1^{gr}...... $5012^{cal},1$

Nous avons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1gr de pyrogallol

	cal
1	5034,6
2	5042,5
3	5015,6
4	5012,1
Moyenne	5026,2

On en déduit la chaleur de combustion.

Pour 1 molécule $C^{12}H^6O^6 = 126^{gr}$: $+633^{Cal},3$ à volume constant et à pression constante.

La chaleur de formation par les éléments :

C^{12}(diamant) $+ H^6 + O^6 = C^{12}H^6O^6$ crist., dégage.. $+137^{Cal},7$

On a encore

	Cal
$C^{12}H^6$ (benzine) crist. $+ O^2 = C^{12}H^6O^2$ (phénol crist.)..	$+36,6$
$C^{14}H^6O^4$ (acide benzoïque crist.) $+ O^2 = C^{14}H^6O^6$ (acide salicylique crist.)	$+37,8$
$C^{12}H^6O^2$ (phénol crist.) $+ O^2 = C^{12}H^6O^4$ (hydroquinon)	$+52,2$
$C^{12}H^6O^4$ (hydroq.) $+ O^2 = C^{12}H^6O^6$ (pyrogallol)	$+51,6$

La presque égalité des deux derniers nombres montre la similitude des deux réactions successives, qui changent le phénol en hydroquinon et en pyrogallol. Mais le premier groupe de métamorphoses, celles de la benzine en phénol et de l'acide benzoïque en acide salicylique, affecte un caractère un peu différent. Il répond d'ailleurs numériquement au changement du formène en alcool méthylique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 453).

SUR LE PASSAGE ENTRE LA SÉRIE AROMATIQUE ET LA SÉRIE GRASSE;

Par MM. BERTHELOT et RECOURA.

C'est un des problèmes qui préoccupent le plus les chimistes de notre temps que celui du passage entre les deux grandes séries qui partagent la Chimie organique. Par voie synthétique, ce passage s'accomplit de la façon la plus nette dans la transformation polymérique de l'acétylène en benzine et dans les réactions pyrogénées congénères. Mais le passage au sein des êtres vivants est plus obscur. Cependant il a reçu quelque lumière des expériences de M. Prunier sur la quercite et de M. Maquenne sur l'inosite, matières sucrées qui se changent en dérivés quinoniques par des phénomènes de déshydratation :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Inosite.}} - 4H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinon.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + O^2 - 4H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinon.}}$$

L'acide quinique se rattache, d'une part, au quinon par des réactions analogues; mais il peut être, d'autre part, regardé comme un dérivé formique ([1]) de la quercite (ou d'un isomère), alcool polyatomique; au même titre que l'acide benzoïque est un dérivé formique du phénol :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. quinique.}}$$

([1]) Carboxylique dans la notation atomique.

De là résulte une réaction, facile à annoncer, pour tenter la synthèse de l'acide quinique au moyen de l'éther cyanhydrique de la quercite (ou de l'un des isomères de même constitution).

Nous avons pensé qu'il pouvait être utile de contrôler ces relations par la mesure des chaleurs de formation de divers principes. Ces chaleurs de formation se déduisent elles-mêmes des chaleurs de combustion.

I. — Quercite : $C^{12}H^{12}O^{10} = 164$.

Échantillon très bien cristallisé. Deux déterminations : le détail en est pareil à celui des expériences précédentes (p. 304).

P.	T.	Chaleur de combustion pour 1gr.
1gr,7442	3°,171	4Cal,331
1gr,5775	2°,868	4Cal,329
Moyenne		4Cal,330

soit pour le poids moléculaire 164gr :

+ 710Cal,1 à volume constant;
+ 709Cal,8 à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation par les éléments :

C^{12}(diam.) + H^{12} + O^{10} = $C^{12}H^{12}O^{10}$ quercite crist. + 268Cal,2

II. — Inosite : $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$.

Échantillon donné obligeamment par M. Maquenne. Nous l'avons séché à 110°, pour lui enlever son eau de cristallisation.

Nous avons fait deux déterminations :

P.	Δt.	Chaleur de combustion pour 1gr.
1gr,4162	2°,209	3Cal,710
1gr,6495	2°,560	3Cal,697
Moyenne		3Cal,703

soit pour le poids moléculaire $C^{12}H^{12}O^{12}$:

$$+666^{Cal},5 \text{ à volume constant}$$

et à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation par les éléments :

$$C^{12}(\text{diam.}) + H^{12} + O^{12} = C^{12}H^{12}O^{12} \text{ inosite crist...} \quad +311^{Cal},5.$$

Ce nombre est voisin de la chaleur de formation des glucoses (vers 305^{Cal}), mais un peu plus fort (*voir* p. 305).

III. — Acide quinique : $C^{14}H^{12}O^{12} = 192$.

On a desséché le produit entre 120° et 130°, de façon à lui ôter son eau de cristallisation ; mais en opérant l'échauffement avec une lenteur progressive, et en évitant d'amener la fusion. On fait deux déterminations de la chaleur de combustion.

Son inflammation a offert quelque difficulté. Dans la première expérience, elle a eu lieu directement ; dans la seconde, on a employé une amorce de naphtaline, pesant $0^{gr},1512$.

P.	T.	Chaleur de combustion pour 1^{gr} de quercite.
$1^{gr},6236$	$2^{\circ},965$	$4^{Cal},354$
$1^{gr},8285$	$3^{\circ},932$	$4^{Cal},330$
	Moyenne	$4^{Cal},342$

soit pour le poids moléculaire 192^{gr} :

$$+833^{Cal},7 \text{ à pression constante et à volume constant.}$$

On en déduit pour la formation par les éléments :

$$C^{14}(\text{diam.}) + H^{12} + O^{12} = C^{14}H^{12}O^{12} \text{ ac. quinique crist.} + 238^{Cal},3$$

On tire de ces données

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Inosite.}} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +43^{Cal},3$$

Ce nombre est intermédiaire entre la chaleur de transformation de la benzine en phénol

$$C^{12}H^{6} \text{ crist.} + O^{2} = C^{12}H^{6}O^{2} \text{ crist.} \ldots\ldots\ldots \quad +36^{Cal},6$$

et celle du phénol en hydroquinon

$$C^{12}H^{6}O^{2} \text{ crist.} + O^{2} = C^{12}H^{6}O^{4} \text{ crist.} \ldots\ldots \quad +52^{Cal},2$$

On a encore pour la formation (théorique) de l'acide quinique :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. quinique.}} + \underbrace{H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}} \ldots \quad +53^{Cal},9$$

Valeur comparable à la chaleur dégagée dans le changement analogue du phénol en acide benzoïque

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}} \ldots\ldots \quad +36^{Cal},6$$

Remarquons encore que le changement de l'inosite en quinon, par déshydratation,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{4}O^{4} + 4H^{2}O^{2} \text{ liquide, dégagerait..} \quad +9^{Cal},7.$$

C'est un exemple de déshydratation avec changement de fonction, mais sans condensation moléculaire. Or elle est accomplie avec dégagement de chaleur, contrairement à ce qui arrive dans les déshydratations ordinaires. Ce dégagement de chaleur exceptionnel résulte des changements survenus dans les liaisons du carbone, par le fait de la transformation d'une molécule grasse en molécule aromatique.

De même le changement de la quercite en hydroquinon

$$C^{12}H^{12}O^{10} = C^{12}H^{6}O^{4} + 3H^{2}O^{2}$$

dégagerait $+24^{Cal},9$.

Le changement de l'acide quinique en un acide oxybenzoïque correspondant dégagerait encore bien davantage

$$C^{14}H^{12}O^{12} = C^{14}H^{6}O^{6} + 3H^{2}O^{2} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +98^{Cal},7$$

Rappelons ici que la condensation de l'acétylène en benzine

$$3C^{4}H^{2}(\text{gaz}) = C^{12}H^{6}(\text{gaz})$$

répond à un dégagement de $+171^{Cal},7$;

Dégagement de chaleur incomparablement supérieur à la chaleur dégagée par la formation des polymères ordinaires, tels que le diamylène

$$2C^{10}H^{10}(\text{gaz}) = C^{20}H^{20}(\text{gaz}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +11^{Cal},8$$

et les aldéhydes condensés.

Ainsi, dans tous les cas, le passage d'un corps de la série grasse à un corps de la série aromatique, par déshydratation, est accompagné par un dégagement de chaleur considérable; c'est-à-dire par une déperdition d'énergie, correspondant avec l'excès de stabilité acquis par le noyau hydrocarboné fondamental.

SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS EN PRÉSENCE DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR LA LOI DE M. SCHLŒSING RELATIVE A LA SOLUTION DES CARBONATES A LA FAVEUR DE L'ACIDE CARBONIQUE;

Par M. ENGEL.

On n'a signalé qu'une seule loi concernant l'influence qu'exerce un acide sur la solubilité dans l'eau d'un de ses sels neutres.

Cette loi a été découverte par M. Schlœsing [1] et a trait à la solubilité des carbonates de chaux et de baryte en présence d'une atmosphère contenant de l'acide carbonique. Elle est semblable à la relation que MM. Gladstone et Tribe ont indiquée entre le poids des métaux déplacés d'une solution saline par un autre métal et la concentration de cette solution, et peut être énoncée de la manière suivante :

Les valeurs de la tension de l'acide carbonique et du poids de bicarbonate en solution forment deux progressions géométriques de raisons différentes.

La loi suivant laquelle le carbonate de chaux se dissout sous l'influence de l'acide carbonique peut donc être représentée par une équation de la forme $x^m = ky$, dans laquelle x est la tension de l'acide carbonique, y le poids du carbonate neutre équivalent au bicarbonate formé par litre de la dissolution, m et k des constantes.

En déterminant m et k par l'expérience, M. Schlœsing a trouvé les valeurs $m = 0,378$; $k = 0,9218$.

En remplaçant dans la formule ci-dessus m et k par leurs valeurs, et calculant y pour une valeur donnée de x, on ne trouve entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul qu'une différence de 1^{mg} à 2^{mg} pour les faibles tensions d'acide carbonique. Mais, lorsque la tension de l'acide carbonique se rapproche de la pression atmosphérique, la différence atteint $5^{mg},9$.

M. Schlœsing n'a pas déterminé la solubilité du carbonate de chaux en présence d'acide carbonique à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Postérieurement au travail de M. Schlœsing, M. Caro [2] est arrivé aux résultats suivants : l'eau dissout au maximum 3^{gr} de carbonate de chaux par litre. Ce maximum

---

(1) *Comptes rendus*, 1871.

(2) *Arch. pharm.*, t. IV, p. 145.

est atteint à 5° à la pression atmosphérique ; à 10° sous la pression de 4^{atm}, à 20° sous la pression de 7^{atm}. Le travail de M. Schlœsing et les conclusions si opposées auxquelles est arrivé M. Caro m'ont amené à rechercher :

1° Si la loi de M. Schlœsing continue à être vraie dans le cas du carbonate de chaux pour les tensions d'acide carbonique supérieures à la pression atmosphérique;

2° Si elle a un caractère général et s'applique à l'action de quelques autres acides sur la solubilité de leurs sels neutres.

I. — Solubilité du carbonate de chaux en présence d'acide carbonique aux pressions supérieures a la pression atmosphérique.

Les expériences ont été faites dans la bombe que j'ai décrite dans un précédent Mémoire ([1]).

J'ai choisi la température de 16°, à laquelle a opéré M. Schlœsing, afin de pouvoir prolonger la courbe tracée par ce savant jusqu'à une pression voisine de 760^{mm}.

Pour maintenir une température constante, je faisais couler sur la bombe entourée d'une toile un courant d'eau froide à 15° environ, dont on pouvait régler la vitesse d'écoulement. Un thermomètre, divisé en dixièmes, plongeait dans la bombe et indiquait constamment la température de son contenu.

La vitesse de la dissolution du carbonate de chaux a été suivie d'heure en heure, à l'aide d'un titrage alcalimétrique, sur des prises d'essai de la masse en expérience. Lorsque le titre était resté invariable pendant deux à trois heures, on prélevait 100^{cc} du liquide filtré pour y doser la chaux.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 260.

J'ai constaté ainsi qu'il fallait, dans mon appareil, environ douze heures pour arriver à la limite de solubilité, à une pression et à une température données. La limite n'est atteinte que beaucoup plus tard, si l'on ne met que peu de carbonate de chaux en suspension dans l'eau.

On pouvait s'attendre à des difficultés très grandes pour arriver à filtrer et à mesurer le liquide, sans que la quantité de carbonate de chaux en solution diminue par une précipitation partielle. M. Schlœsing a, en effet, indiqué que le moindre abaissement de la tension de l'acide carbonique détermine la précipitation de carbonate de chaux. Il n'en est plus ainsi, lorsqu'on opère dans l'acide carbonique pur. La limite de solubilité étant atteinte à une pression donnée, le titre de la solution ne s'abaisse qu'avec une extrême lenteur, lorsqu'on vient à diminuer la pression. La raison de cette différence tient peut-être à ce fait, déjà signalé par Berzélius, que l'eau non aérée, chargée d'acide carbonique, ne cède ce gaz qu'avec une extrême lenteur lorsqu'on l'expose à l'air; tandis que l'eau aérée perd rapidement son acide carbonique. Or, dans les expériences de M. Schlœsing, c'était un mélange d'air et d'acide carbonique qui barbotait dans le liquide; tandis que dans les miennes c'était de l'acide carbonique pur, ou du moins ne renfermant que les traces d'air que contient toujours l'acide carbonique préparé par le marbre. Je n'ai pas tenu compte de cette quantité d'air. De plus, je me suis servi d'un manomètre métallique, ne disposant pas d'un manomètre à air libre pour des pressions aussi élevées. Les causes d'erreur provenant de ces deux chefs me paraissent inférieures aux autres causes d'erreurs de semblables expériences.

Les variations de la solubilité sont, en effet, assez faibles aux pressions supérieures, pour que les valeurs trouvées pour une pression donnée ne soient pas affectées sérieusement par les différences de $0^{m},02$ à $0^{m},03$ de

mercure qui constituent la limite de précision et de sensibilité des bons manomètres métalliques allant à 6^{atm}.

J'indique, dans le Tableau ci-dessous, les solubilités trouvées aux différentes pressions, et je les compare aux quantités qui devraient se dissoudre, en admettant que la loi de M. Schlœsing s'applique aux pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Atmosphères.	Solubilité calculée.	Solubilité trouvée.	Différences.
			mmg
1 (pression atmosphérique)...	1085	1079	+ 6
2 » »	1411	1403	+ 8
4 » »	1834	1820	+14
6 » »	2139	2109	+30

De ces résultats, on tire les conclusions suivantes :

1° Les indications de M. Caro sont inexactes.

2° La solubilité du carbonate de chaux suit sensiblement la loi de Schlœsing pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique. Toutefois les différences restent constamment positives et augmentent avec la pression, quoique la solubilité de l'acide carbonique croisse plus vite que ne l'indique la loi de proportionnalité à la pression. Les deux dernières différences du Tableau de M. Schlœsing sont déjà positives.

Le carbonate de baryte se dissout, suivant la même loi, dans l'eau chargée d'acide carbonique. M. Schlœsing a trouvé pour les valeurs de m et de k : $m = 0,3804$ et $k = 0,5347$. Comme pour le carbonate de chaux, les différences entre les données de l'expérience et les résultats du calcul s'accentuent pour les pressions élevées d'acide carbonique.

II. — Solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique.

J'ai étudié d'une façon toute spéciale la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique dans les différentes conditions de pression et de température. La solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau avait déjà été l'objet d'assez nombreuses recherches. Mais ces recherches ont abouti à des conclusions absolument différentes. Ainsi, par exemple, 1^{lit} d'eau saturée d'acide carbonique à 760^{mm} de pression dissout $1^{gr},31$ de carbonate de magnésie d'après Merkel, $8^{gr},39$ d'après Beckurts, $23^{gr},5$ d'après Bineau ! Aux pressions supérieures, les divergences sont encore plus fortes.

J'ai déterminé, avec la collaboration de M. Ville (¹), la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau sous diverses pressions, en prenant comme matière première l'hydrocarbonate de magnésie. Nous avons trouvé les résultats suivants pour la température moyenne de $19°,5$:

Expériences.	Pressions de CO^2 en atmosphères.	Carbonate en solution pour 1^{lit}.
		gr
I.	1,0	25,79
II.	2,1	33,11
III.	3,2	37,30
IV.	4,7	43,50
V.	5,6	46,20
VI.	6,2	48,50
VII.	7,5	51,20
VIII.	9,0	56,59

En faisant concourir à la recherche des constantes m et k de la formule $x^m = ky$, les résultats fournis par les

(¹) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 340.

expériences II, IV, VI et VIII, on trouve pour m la valeur 0,369 et pour k 0,0398.

En calculant la valeur de y pour chaque valeur de x avec les coefficients ainsi déterminés, on trouve :

	Carbonate en solution.	
Expériences.	Trouvé.	Calculé.
I.	25,79	25,18
II.	33,11	32,95
III.	37,30	38,37
IV.	43,50	44,10
V.	46,20	47,00
VI.	48,40	48,76
VII.	51,20	52,23
VIII.	56,59	55,80

La raison des divergences qui existent entre les données des divers chimistes qui ont étudié la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique tient à ce que tous les expérimentateurs ont, comme nous l'avons fait M. Ville et moi, employé l'hydrocarbonate de magnésie des pharmacies. Or cet hydrocarbonate se comporte tout autrement en présence de l'eau et de l'acide carbonique que la magnésie et le carbonate neutre trihydraté.

Les expériences résumées ci-dessous donnent une idée de la vitesse de transformation de la magnésie en carbonate neutre, et du temps nécessaire pour arriver à la limite de solubilité du carbonate de magnésie, soit que l'on opère avec de la magnésie, du carbonate neutre ou de l'hydrocarbonate. Ces expériences ont été faites dans les mêmes conditions de température, d'agitation et de pression d'acide carbonique. Les nombres indiqués représentent la quantité d'acide sulfurique titré (normal) qu'il a fallu, au bout d'un temps T, pour neutraliser 10^{cc} du liquide filtré.

Temps en heures.	Magnésie.	Carbonate neutre $CO^3Mg, 3H^2O$.	Hydrocarbonate.
h m			
0.15......	3,5	4,3	1,25
0.30......	5,8	5,6	2
0.45......	6,3	6,25	2,25
1	6,4	6,4	2,50
1.15......	6,4	6,4	3
1.30......	6,4	6,4	3,75
»	»	»	»
4	»	»	4,3
6	»	»	4,8
9	»	»	5

En résumé et sans allonger ce Tableau, tandis que, avec la magnésie et le carbonate neutre, on arrive à la limite de solubilité en une heure, il faut, dans les mêmes conditions, un temps beaucoup plus long lorsqu'on opère sur l'hydrocarbonate de magnésie. Bineau a mis plusieurs jours avant de dissoudre 23gr,5 de carbonate de magnésie par litre, et chacune de nos expériences a duré également plusieurs jours.

Or, sauf pour la solubilité sous la pression atmosphérique, M. Beckurts a fait réagir l'acide carbonique sur de l'hydrocarbonate de magnésie en suspension dans l'eau pendant dix-huit minutes seulement. Dans ces conditions, l'hydrocarbonate de magnésie n'est que partiellement transformé en carbonate neutre et la limite de solubilité n'est pas atteinte.

La longue durée qu'exigent les expériences faites avec l'hydrocarbonate de magnésie explique aussi les différences souvent trop grandes qui existent entre les valeurs trouvées dans nos expériences et celles qui résultent du calcul. Il est, en effet, à peu près impossible de maintenir constantes pendant un temps si long la température et la pression, et, lorsque la quantité de carbonate dissous a augmenté, soit par une diminution de température, soit

par une augmentation de pression, l'équilibre ne se rétablit que lentement et les chiffres obtenus sont trop forts.

Pour avoir des valeurs plus approchées de la solubilité, il faut donc opérer sur le carbonate neutre de magnésie. C'est ce que j'ai fait pour déterminer comment la solubilité du carbonate de magnésie varie avec la température.

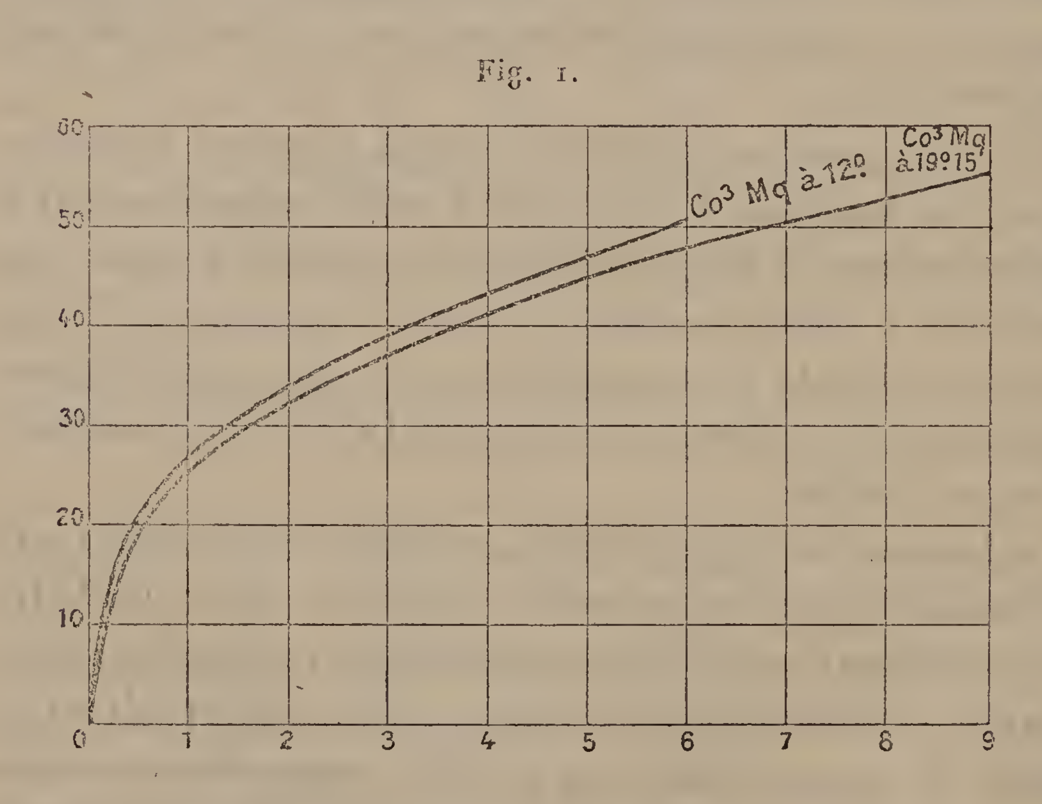
J'ai employé le carbonate de magnésie cristallisé

$$CO^3Mg + 3H^2O.$$

Après une heure environ d'agitation, l'équilibre est établi (*voir* ci-dessus). Toutefois, j'ai prolongé les expériences au delà de ce temps, et ce n'est qu'après avoir obtenu dans le liquide filtré un titre constant pendant une heure au moins que j'ai considéré comme éxact le nombre trouvé.

Dans une première série d'expériences, j'ai déterminé les variations de la solubilité avec la pression, à la tempé-

Fig. 1.



rature de 12°. Ces expériences avaient surtout pour but de voir dans quelles limites il y avait concordance entre les quantités résultant du calcul et celles trouvées en se ser-

vant du carbonate neutre de magnésie et en s'entourant de toutes les précautions possibles. Appliquant aux données expérimentales la formule $x^m = ky$, j'ai trouvé la constante $m = 0,370$ et la constante $k = 0,03814$.

Dans le Tableau suivant se trouvent les quantités résultant de l'expérience et celles que donne le calcul. Les nombres indiquant les quantités de carbonate de magnésie représentent les poids en grammes de carbonate de magnésie anhydre en solution dans 1[lit] d'eau à l'état de bicarbonate. J'ai retranché, en effet, de la quantité totale de carbonate en solution 0[gr],970, qui est la quantité de carbonate neutre que dissout 1[lit] d'eau exempte d'acide carbonique.

Pression de CO^2 en atmosphères.	Quantité de CO^3Mg trouvée. I.	Quantité de CO^3Mg calculée. II. $m = 0,370$	Différence pour 100. III.	Quantité de CO^2Mg calculée. IV. $m = 0,333$	Différence pour 100. V.
0,5	20,5	20,3	−1,0	21,5	+5
1	26,5	26,2	−1,1	27,10	+2,2
1,5	31,0	30,4	−1,9	31,03	0
2	34,2	33,8	+1,2	34,1	−0,3
2,5	36,4	36,8	+1,1	36,7	+0,8
3	39,0	39,3	+0,8	39,08	0
4	42,8	43,7	+2	43,01	+0,5
6	50,6	50,8	+0,4	49,2	−2,7

La concordance entre les valeurs calculées et les nombres trouvés paraîtra suffisante, si l'on songe que, dans de semblables expériences, il faut maintenir constantes à la fois la température et la pression, et que le dégagement d'acide carbonique dans le liquide filtré gêne l'opérateur, soit qu'il veuille peser le liquide, soit qu'il veuille en mesurer un certain volume.

Il est intéressant de remarquer que le coefficient de $m = 0,370$ se rapproche des coefficients 0,378 et 0,380 trouvés par M. Schlœsing pour les carbonates de

chaux et de baryte. On peut d'ailleurs faire varier m dans de certaines limites sans que l'équation $x^m = ky$ cesse de donner des résultats suffisamment voisins des nombres trouvés.

En posant $m = 0,333$, on a

$$x = k^3 y^3,$$

d'où

$$y = \frac{1}{k}\sqrt[3]{x},$$

c'est-à-dire que la quantité de carbonate que dissout l'acide carbonique à une même température et à des pressions différentes est proportionnelle à la racine cubique de la tension de l'acide carbonique. C'est une loi approchée du phénomène qui le représente assez bien, surtout pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique. Dans le Tableau ci-dessus (colonne 5), j'ai donné les nombres obtenus en s'imposant, pour m, 0,333 et prenant pour k la valeur qui résulte de la substitution de 0,333 à 0,370 dans la somme des équations obtenues à l'aide de chacune des expériences.

En opérant à la pression atmosphérique et faisant varier la température, on trouve que 1^{lit} d'eau dissout, sous forme de bicarbonate de magnésie,

	CO^3Mg.
°	gr
3,5	35,6
12	26,5
18	22,1
22	20,0
30	15,8
40	11,8
50	9,5

Il existe une relation entre les nombres ci-dessus et les coefficients de solubilité de l'acide carbonique aux températures correspondantes. En effet, en divisant les quantités de carbonate de magnésie trouvées par le coefficient de

solubilité de l'acide carbonique à la température correspondante, on obtient une constante, en moyenne, 23,4. La quantité de carbonate de magnésie que dissout 1^lit d'eau chargée d'acide carbonique à la pression atmosphérique est donc sensiblement proportionnelle au coefficient de solubilité de l'acide carbonique à la température considérée. Cette loi ne peut être vérifiée que jusqu'à la température de 22°, les coefficients de solubilité de l'acide carbonique n'étant pas connus pour des températures supérieures. En multipliant les coefficients de solubilité de l'acide carbonique par la constante 23, 4, on trouve :

	Calculé.	Trouvé.
3°,5	36^gr,1	35^gr,6
12	25,7	26,5
18	21,8	22,1
22	20,3	20,0

Les expériences faites sur la solubilité des carbonates de chaux, de baryte, de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique révèlent donc l'existence d'une loi s'appliquant tout au moins à un certain nombre de sels acides dissociables en présence de l'eau, comme les carbonates acides des métaux dont il vient d'être question.

Il est à remarquer que M. Schlœsing a retranché le poids du carbonate neutre en solution de la somme du carbonate et bicarbonate de chaux trouvée par l'analyse, si bien que la quantité de carbonate de chaux calculée d'après la formule $x^m = ky$ avec les coefficients de m et de k trouvés par ce savant, répond seulement à la quantité de carbonate de chaux en solution sous forme de carbonate acide.

M. Schlœsing a été conduit, en effet, par l'analyse complète des liquides de ses expériences, à admettre que :

1° La dissolution de l'acide carbonique s'effectue comme

en l'absence de carbonate et conformément à la loi d'absorption ;

2° La dissolution du carbonate neutre s'effectue comme dans l'eau pure en l'absence d'acide carbonique.

Dans la série d'expériences correspondant à la solubilité du carbonate de magnésie à 19°,5, on n'a pas retranché pour calculer les coefficients m et k le carbonate neutre de magnésie qui se dissout dans l'eau pure de la quantité totale du carbonate de magnésie en solution dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique, entre 1^{atm} et 9^{atm}; dans la série d'expériences faites à 12°, on a, au contraire, retranché de chacun des nombres expérimentaux une quantité constante, correspondant à la quantité de carbonate de magnésie qui se dissout dans l'eau à la température de l'expérience. La concordance entre les données de l'expérience et les résultats du calcul est sensiblement la même dans l'une et l'autre manière de calculer.

Il faut remarquer encore que, si l'on détermine la valeur des coefficients m et k à l'aide des résultats que donnent les expériences faites sous une faible pression d'acide carbonique, la formule $x^m = ky$ ne donne que des valeurs assez éloignées des valeurs expérimentales pour les pressions plus élevées. C'est ce qui résulte de la comparaison des expériences de M. Schlœsing sur la solubilité du carbonate de chaux en présence d'acide carbonique à une tension inférieure à la pression atmosphérique et des miennes faites à une pression supérieure.

III. — Application de la loi a d'autres sels.

Il reste à examiner si la loi de M. Schlœsing s'applique à l'action d'autres acides sur ceux de leurs sels neutres avec lesquels ils peuvent se combiner, pour former des sels acides. M. Schlœsing a fait quelques expériences sur la solubilité de l'oxalate de chaux en présence d'acide

oxalique. Ce sel lui a paru se dissoudre conformément à la loi qui règle la solubilité des carbonates de chaux et de baryte (¹). Malheureusement, les résultats de ces expériences n'ont pas été publiés.

Il convient tout d'abord de remarquer que, pour que l'action d'un acide sur un sel neutre puisse être comparée à celle de l'acide carbonique sur les carbonates, il ne suffit pas que la courbe des phénomènes soit représentée par une équation de la forme $x^m = ky$. En effet, si m est plus petit que l'unité, on aura une courbe à concavité tournée du côté de l'axe des abscisses, et qui sera d'autant plus tendue que m se rapproche plus de l'unité. Si $m = 1$, on aura une ligne droite. Si m est plus grand que l'unité, la courbe aura sa concavité tournée du côté de l'axe des ordonnées. Les phénomènes les plus dissemblables, surtout si la courbe expérimentale qui les représente n'a qu'une faible étendue, pourront donc satisfaire à une équation $x^m = ky$. Aussi convient-il de n'envisager pour les rapprocher de la courbe qui exprime l'action de l'acide carbonique sur le carbonate de chaux, par exemple, que les courbes dans lesquelles la valeur de m est sensiblement la même, et qui ne diffèrent que par la constante k. Il en est ainsi pour les carbonates de chaux, de baryte et de magnésie. Le coefficient m reste constant, alors même que la température change, ainsi que l'a montré M. Schlœsing (²).

Or, quoique je sois en possession d'un grand nombre de courbes représentant la solubilité de sels en présence d'un excès d'acide, je n'en ai pas trouvé qui satisfasse à la loi des deux progressions ainsi limitée, c'est-à-dire qui soit comparable aux courbes de solubilité des carbonates alcalino-terreux en présence d'acide carbonique.

(¹) *Loc. cit.*
(²) *Contributions à l'étude de la Chimie agricole*, p. 147.

La loi de M. Schlœsing ne paraît donc s'appliquer qu'à un nombre très limité de sels, et cela pour plusieurs causes parmi lesquelles je citerai les suivantes :

1° Dans un certain nombre de cas les sels acides sont moins dissociables au sein de l'eau que les carbonates acides de calcium, de baryum et de magnésium, c'est-à-dire qu'ils n'exigent pas pour exister au sein du liquide un notable excès d'acide.

2° Dans d'autres cas, au contraire, la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre des quantités pondérables du sel neutre est fort grande. Or MM. Gladstone et Tribes ont déjà fait remarquer que la relation, analogue à celle de M. Schlœsing, qu'ils ont trouvée entre les poids des métaux déplacés d'une solution saline par un autre métal, et la concentration de cette solution n'est vraie que pour des liqueurs très diluées.

3° M. Schlœsing a observé que, dans la dissolution qui renferme à la fois de l'acide carbonique, du bicarbonate et du carbonate de chaux, ce dernier sel se dissout comme dans l'eau pure en l'absence d'acide carbonique. Or ce fait est absolument exceptionnel. Le plus ordinairement, les acides ont une action manifeste sur la solubilité du sel neutre, alors même que celui-ci est très peu soluble.

Considérons, par exemple, le chlorure de plomb peu soluble dans l'eau pure, et dont la solubilité augmente considérablement en présence de quantités notables d'acide chlorhydrique. Si, à une solution saturée de chlorure de plomb, on ajoute de petites quantités seulement d'acide chlorhydrique, la solubilité du sel va d'abord en décroissant. Elle est diminuée de plus de moitié dans l'eau, renfermant 1 pour 100 d'acide chlorhydrique, et ne reprend sa valeur primitive qu'en présence de quantités déjà fortes d'acide chlorhydrique.

4° La solubilité du carbonate de calcium ne varie pas non plus d'après les faits observés par M. Schlœsing, en

présence du bicarbonate de chaux. Ce fait aussi est exceptionnel. On ne le retrouve plus lorsque le sel neutre et le sel acide ont chacun une solubilité un peu notable. En pareil cas, la solubilité du sel le moins soluble diminue en présence de l'autre et le phénomène se trouve compliqué par cette circonstance. Les recherches qui suivent montrent l'influence qu'exerce un sel neutre sur la solubilité du sel acide ayant même acide et même base, et inversement. On a choisi trois cas différents. Dans le premier cas, le sel acide est plus soluble que le sel neutre. Dans le second cas, le sel neutre est plus soluble, et il existe deux sels acides différents. Dans le troisième cas, le sel neutre est également plus soluble que le sel acide. Mais il ne se forme pas de second sel acide.

IV. — Action de l'acide oxalique sur la solubilité de l'oxalate neutre d'ammoniaque.

J'ai cherché comment variait à 0° la solubilité de l'oxalate neutre d'ammoniaque en présence d'un excès d'acide oxalique, ce qui revient à constater, pour une partie de la courbe, l'influence de l'oxalate acide d'ammoniaque sur l'oxalate neutre.

J'ai d'abord dû déterminer la solubilité dans l'eau de l'oxalate neutre et de l'oxalate acide d'ammoniaque.

1° 10^{cc} d'une solution saturée à 0° d'oxalate neutre d'ammoniaque contiennent 3,54 demi-molécules (en milligrammes) de ce sel, c'est-à-dire qu'il faut $3^{cc},54$ d'acide sulfurique normal pour neutraliser l'ammoniaque, préalablement mise en liberté, de l'oxalate. La densité de la solution est 1,0105. La quantité d'oxalate neutre d'ammoniaque qui se dissout dans 100 parties d'eau, calculée d'après ces données, est de $2^{gr},215$.

2° On ne peut déterminer exactement la solubilité dans l'eau de l'oxalate acide d'ammoniaque. Ce sel, en effet, se

dissocie très notablement au sein de l'eau, en quadroxalate et oxalate neutre. On observe facilement ce phénomène, lorsqu'on cherche à obtenir une solution saturée d'oxalate acide d'ammoniaque et que, dans ce but, on maintient à température constante un excès de ce sel à l'état solide en présence de l'eau. Du quadroxalate prend naissance et se dépose, partiellement au moins, dans ces conditions. Il en résulte que, lorsqu'on titre dans la solution filtrée, d'une part l'acide libre par la potasse normale, d'autre part l'ammoniaque par l'acide sulfurique normal, d'après le procédé de M. Schlœsing, on ne trouve pas, dans les deux cas, le même nombre de centimètres cubes de liqueur titrée, alors pourtant que le sel mis au contact de l'eau était de l'oxalate acide d'ammoniaque pur. Les résultats de l'analyse d'une solution d'oxalate acide d'ammoniaque à 0°, et en présence d'un excès de sel sont indiqués ci-dessous. Les nombres donnés représentent en centimètres cubes la quantité de potasse et d'acide sulfurique titrés qui correspondent respectivement à la fraction d'acide oxalique non saturée et à l'ammoniaque :

	AzH^3.	Acide libre.	Densité.
Après vingt-quatre heures	3,9	3,2	»
Après soixante-douze heures.....	4,1	3	1,017

Ces chiffres montrent que l'équilibre s'établit lentement et que la dissociation se poursuit encore après les premières vingt-quatre heures. Ils établissent aussi, contrairement aux données des ouvrages, que l'oxalate acide d'ammonium est plus soluble que l'oxalate neutre, du moins à 0°. En calculant, en effet, d'après la quantité d'acide non neutralisé, le poids d'oxalate acide d'ammoniaque en solution dans 100 parties d'eau, on trouve $3^{gr},25$ (oxalate neutre, $2^{gr},215$) : ce chiffre est un minimum ; car, par suite de la dissociation, de l'oxalate neutre existe en solution à côté de l'oxalate acide, et, comme nous le verrons,

la solubilité de l'oxalate acide diminue quand la liqueur renferme de l'oxalate neutre en solution.

3° En ajoutant des quantités successivement croissantes d'oxalate acide d'ammoniaque, ou, ce qui revient au même, d'acide oxalique à une solution saturée d'oxalate neutre d'ammoniaque, on constate que la fraction d'acide oxalique non neutralisé allant en croissant, la quantité d'ammoniaque croît également.

Les expériences sont résumées dans le Tableau ci-dessous [1]:

Expériences.	Az H³.	Acide libre.	Observations.
I.......	3,54	0	Oxalate neutre.
II......	4,1	1,45	
III.....	5	2,525	
IV......	5,28	2,9	Liquide en présence d'un essai de chacun des sels.

En calculant, d'après ces chiffres, les quantités d'oxalate acide en solution, on trouve :

Expériences.	Oxalate neutre.	Oxalate acide.
I...........	3,54	0
II..........	2,65	1,45
III.........	2,475	2,525
IV.........	2,38	2,9

---

[1] Les trois points correspondant aux expériences II, III et IV font ici encore partie d'une courbe telle que, les abscisses croissant suivant une progression géométrique, les ordonnées croissent suivant une autre progression. La courbe représentée par l'équation $2,74 \log y = 1,517636 + \log x$, dans laquelle x est l'ammoniaque contenue dans 10^{cc} du liquide et y l'acide oxalique, contient ces trois points. Mais cette courbe passe par l'origine des ordonnées et ne représente donc pas le phénomène dans son entier. Dans une Note sur ce sujet, insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, on a, par erreur, inséré pour $x = 0$, dans la colonne : *calculé*, le nombre 3,58, qui correspond à $x = 1$.

Ainsi la quantité de l'un des oxalates en solution diminue quand l'autre augmente.

D'après tout ce qui précède, on voit que, lorsqu'on traite une solution saturée d'oxalate neutre d'ammoniaque par un peu d'acide oxalique, il ne se précipite pas d'oxalate acide, comme on l'admet généralement, mais bien de l'oxalate neutre. Si l'on augmente la quantité d'acide oxalique, il se précipite un mélange des deux sels.

4° Si, à la solution saturée à la fois des deux sels et contenant 2,38 d'oxalate neutre pour 2,9 d'oxalate acide, on continue à ajouter de l'acide oxalique par petites portions, en laissant l'équilibre s'établir, on constate :

a. Que la liqueur ne s'enrichit ni en acide, ni en ammoniaque, tant qu'il reste de l'oxalate neutre à l'état solide au sein du liquide. Cet arrêt répond à la transformation de l'oxalate neutre en oxalate acide ;

b. Que l'oxalate neutre n'existant plus à l'état solide, mais seulement en solution dans la liqueur, de nouvelles additions d'acide oxalique déterminent un abaissement brusque de la quantité d'ammoniaque qui, après s'être accrue jusqu'à 5,28 sous l'influence de quantités croissantes d'acide oxalique, s'abaisse de 5,28 à 4,1 pendant que l'acide oxalique non saturé augmente seulement dans la proportion de 2,9 à 3.

La courbe du phénomène est donc interrompue par une chute brusque indiquant la formation d'un composé défini.

V. — Action de l'oxalate neutre de potassium sur la solubilité de l'oxalate acide.

1° L'oxalate neutre de potassium est beaucoup plus soluble que l'oxalate neutre d'ammoniaque. Pour neutraliser le carbonate de potasse provenant de l'évaporation suivie de l'incinération de 5^{cc} d'une solution saturée à $0°$

d'oxalate neutre de potassium, il faut $14^{cc},1$ d'acide sulfurique titré normal. La densité de la solution est de 1,161. De ces données on calcule que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, $25^{gr},24$ d'oxalate de potasse neutre anhydre.

2° La solubilité dans l'eau de l'oxalate acide de potassium, comme celle de l'oxalate acide d'ammonium, ne peut être connue qu'approximativement. Si l'on abandonne, en effet, de l'oxalate acide de potassium en excès au sein de l'eau, il se dissocie partiellement en quadroxalate dont une partie se dépose, et en oxalate neutre qui reste en dissolution. Il en résulte que, dans la solution, le rapport entre les quantités trouvées de potasse et d'acide oxalique n'est plus le même que dans l'oxalate acide de potassium solide.

Voici les données relatives à cette détermination :

Eau distillée en contact avec l'oxalate acide de potassium.	SO^4H^2 normal correspondant à la potasse sur 10^{cc} de liquide.	KOH normale correspondant à l'acide oxalique non saturé.
Après 24 heures........	2,45	1,94
Après 48 heures........	2,6	1,85
Après 72 heures........	2,6	1,85

Après vingt-quatre heures, l'équilibre n'est donc pas établi et le liquide continue à s'enrichir en oxalate neutre et à s'appauvrir en acide oxalique non saturé. Cette dissociation de l'oxalate acide de potassium peut d'ailleurs se montrer directement. En effet, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution d'oxalate acide de potassium pur, c'est-à-dire une solution dans laquelle la moitié de l'acide oxalique se trouve exactement saturée par la potasse, les premiers cristaux qui se déposent sont de beaux cristaux de quadroxalate de potasse.

3° La solution saturée d'oxalate neutre de potasse ne dissout que des traces d'oxalate acide.

	SO^4H^2 normal correspondant à la potasse sur 10^{cc} du liquide.	KOH normal correspondant à l'acide oxalique non saturé.
Solution saturée d'oxalate neutre................	28,2	0,0
Solution saturée à la fois par les deux oxalates...	28,5	0,4

La quantité de potasse est donc augmentée d'environ 1 pour 100 seulement.

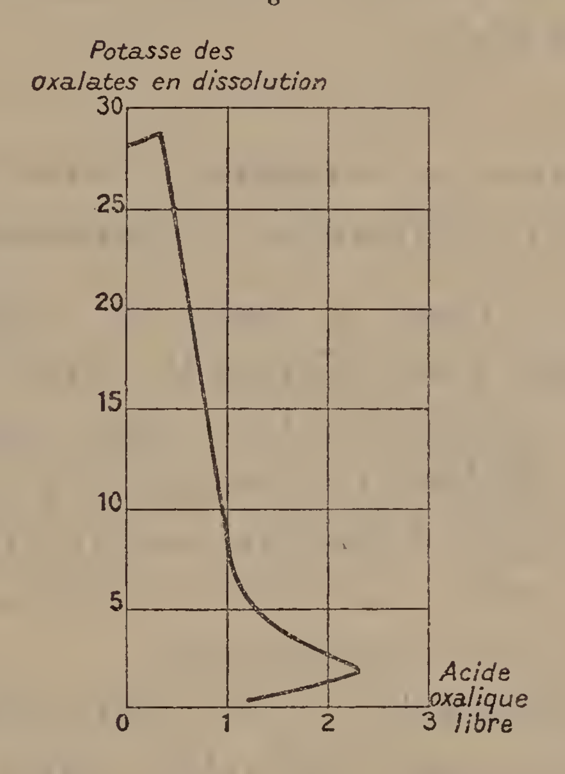
Ce résultat n'est pas en contradiction avec celui que j'ai observé sur l'influence qu'exerce l'oxalate neutre d'ammoniaque sur la solubilité de l'oxalate acide. Mais, dans ce dernier cas, les valeurs des deux solubilités sont voisines, tandis que, dans le cas des oxalates de potassium, la différence de solubilité entre les deux sels est très grande, et l'on conçoit que le plus soluble précipite plus complètement le moins soluble.

4° En ajoutant successivement des quantités croissantes d'eau à la solution saturée primitivement des deux sels et en présence d'un excès d'oxalate acide de potassium solide, on constate que la quantité d'acide libre ou, ce qui revient au même, d'oxalate acide qui entre en solution, croît au fur et à mesure que la quantité d'oxalate neutre diminue par suite de la dilution.

			Des chiffres des col. 1 et 2 on tire :		
Expériences.	SO^4H^2 titré correspondant à la potasse sur 10^{cc} du liquide.	Potasse titrée correspondant à l'acide libre sur 10^{cc} du liquide.	Oxalate neutre.	Oxalate acide.	Densité de la solution
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1........	28,5	0,4	28,1	0,4	11,64
2........	10,8	0,925	9,875	0,925	»
3........	6,8	1,075	5,725	1,075	1,042
4........	4,775	1,25	3,525	1,25	1,031
5........	3,825	1,45	2,375	1,45	1,025
6........	3,35	1,525	1,825	1,525	1,022
7........	2,6	1,85	0,75	1,85	1,0175
8........	2	2,25	»	»	1,007
9........	0,45	1,25	»	»	1,004

5° Si à la solution saturée d'oxalate acide de potassium on ajoute de l'acide oxalique, il se précipite du quadroxalate de potassium très peu soluble; aussi la quantité d'acide oxalique libre en solution et la quantité de potasse vont-elles toutes deux en diminuant. En traçant la courbe de tout le phénomène, on constate donc un point de rebroussement qui correspond au point qui fixe la saturation d'un mélange d'oxalate acide et de quadroxalate de potassium. De chaque côté de ce point, à une même valeur de

Fig. 2.



la quantité d'acide oxalique non saturé en solution, correspondent donc deux valeurs différentes de la quantité de potasse, l'une qui répond à la somme de l'oxalate neutre et de l'oxalate acide, l'autre à la somme de l'oxalate acide et du quadroxalate.

5° Les chiffres de l'expérience 7 du Tableau ci-dessus correspondent à la liqueur saturée d'oxalate acide de potasse ayant subi la dissociation partielle dont il a été question au début de ce travail. Les chiffres de l'expérience 8 du Tableau répondent à une solution saturée à

la fois d'oxalate acide et de quadroxalate ; sur la courbe, ils fixent le point de rebroussement. Enfin, les chiffres de l'expérience 9 sont ceux que donne une solution saturée à 0° de quadroxalate de potassium.

Il suffit de jeter les yeux sur la courbe ci-dessus, dans laquelle les abscisses ont une valeur cinq fois plus grande que celle des ordonnées, pour voir que la précipitation a lieu suivant une ligne droite et presque verticale. La portion infléchie de la courbe est très limitée. Enfin, les variations de la quantité de potasse sont très fortes, alors que la quantité d'acide oxalique non saturé n'oscille qu'entre 0,4 et 2,25.

VI. — Action du carbonate neutre de potasse sur la solubilité du bicarbonate.

1° J'ai déjà dit que la courbe de solubilité du carbonate de potasse tracée d'après les expériences de Poggiale diffère complètement de celle qui résulte des expériences de Mulder. La première est presque une ligne droite. La seconde a d'abord sa concavité tournée du côté des abscisses ; puis, à partir d'une certaine température, la concavité fait face aux ordonnées.

A la température de 0°, j'ai trouvé pour la solubilité du carbonate de potasse une valeur tout à fait différente de celle trouvée par chacun de ces chimistes.

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

89,4	parties de carbonate de potasse d'après Mulder.			
83,12	»	»	»	Poggiale.

J'ai trouvé, de mon côté, que 10^{cc} d'une solution saturée de carbonate de potasse pèsent 15^{gr},42 et exigent pour la saturation 117^{cc},75 d'acide sulfurique titré normal, d'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent 111 parties de ce sel. Malgré la discordance absolue des expé-

riences de Poggiale et de celles de Mulder, leurs données deviennent très voisines si on les compare à celle qui résulte de mes propres déterminations. Je ne vois pas dans quelle erreur j'ai pu tomber. Le nombre que je donne ci-dessus est la moyenne de sept expériences concordant à moins de 1,5 pour 100. Dans une de ces expériences, on a maintenu le carbonate de potasse dans la glace fondante pendant quinze jours et en présence d'un excès de carbonate de potasse calciné. Il était peu probable que le carbonate de potasse cristallisé eût une solubilité moindre ; car cet hydrate cristallisé se serait formé dans les conditions énoncées ci-dessus. On a pourtant déterminé la solubilité du carbonate de potasse cristallisé et l'on a obtenu le même nombre que précédemment.

Il est important de remarquer que la solubilité que j'ai trouvée se trouve sensiblement sur le prolongement de la partie de la courbe de Mulder dont la concavité est tournée du côté de l'axe des ordonnées. La première portion de cette courbe singulière serait donc inexacte. Quoi qu'il en soit, il serait intéressant de reprendre l'étude de la solubilité du carbonate de potasse en fonction de la température.

2° La solubilité du bicarbonate de potasse est difficile à déterminer exactement, en agitant la liqueur par un courant d'air. Dans ces conditions, en effet, la solution perd lentement de l'acide carbonique, ce qui prouve que ce sel est en partie dissocié au sein de l'eau. Dans le Tableau suivant, on a inscrit les résultats des dosages de bicarbonate de potasse, sur 10^{cc} d'une solution saturée à $0°$, faits à vingt-quatre heures d'intervalle, l'une des solutions étant agitée après les premières vingt-quatre heures par un courant d'air, l'autre par un courant d'acide carbonique.

Solution traversée par un courant			
d'air.		d'acide carbonique.	
Densité.	Titre acidimétrique.	Densité.	Titre acidimétrique.
1,138	22	1,128	20,30
1,144	22,6	1,129	20,40
1,152	23,30	1,128	20,3
1,159	24	1,127	20,3

Comme, d'une part, il faut admettre, d'après ces expériences, que le bicarbonate de potasse dans l'eau pure subit une dissociation d'où résulte la formation de carbonate de potasse et, par suite, une augmentation d'alcalinité de la solution, et comme, d'autre part, l'acide carbonique parait diminuer la solubilité du bicarbonate de potasse, j'ai pris pour la solubilité de ce sel la moyenne des deux premières déterminations : soit pour la densité 1,127, et pour l'acidimétrie 21,15.

D'après ces chiffres, on calcule que, à 0°, 100 parties d'eau dissolvent 23 parties de bicarbonate de potasse. Les données sur la solubilité de ce sel sont les suivantes :

100 parties d'eau dissolvent :

	Bicarbonate de potasse.	
A 0°...........	19,61 parties	(Poggiale) [1].
A 10°..........	23,23 »	(Poggiale).
A 10°..........	26,1 »	(Anton) [2].

3° Si, dans une solution saturée de bicarbonate de potasse, on introduit du carbonate neutre, la solubilité du premier de ces sels diminue. Les analyses du mélange de carbonate et de bicarbonate de potasse ont été faites en dosant la potasse à l'aide d'une liqueur titrée d'acide sulfurique et du méthylorange comme indicateur, et l'acide carbonique total en le déplaçant à l'aide d'un acide, le des-

(1) *Loc. cit.*

(2) *Dingl.*, 161, 216

séchant et le recueillant dans une boule de Liebig renfermant de la potasse caustique, comme on fait pour l'analyse organique. A l'aide des données ainsi obtenues, on calcule la quantité de bicarbonate de potasse et celle du carbonate neutre qui se trouvent dans la liqueur.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau ci-dessous.

10cc de la solution renferment en milli-équivalents :

	Densités.	CO^3K^2.	CO^3HK.
I	1,133	0	21,15
II	1,182	17,14	15,28
III	1,203	24,10	12,65
IV	1,241	34,50	10,25
V	1,298	49,20	7,55
VI	1,350	62,14	5,86
VII	1,398	74,6	4,9
VIII	1,448	87,50	3,75
IX	1,542	117,75	0

Lorsqu'on met en présence de l'eau à la fois un excès de carbonate et de bicarbonate de potasse, la quantité d'alcali en solution ne dépasse pas sensiblement la quantité de carbonate de potasse en solution dans l'eau pure ; ce qui revient à dire qu'une solution concentrée de carbonate de potasse ne dissout que des quantités impondérables de bicarbonate.

Conclusion.

De tout ce qui précède, il résulte que la loi de M. Schlœsing, relative à l'action de l'acide carbonique sur la solubilité des carbonates de chaux et de baryte, s'applique au carbonate de magnésie ; qu'elle reste vraie pour des pressions assez élevées, mais qu'elle ne saurait rendre compte, que dans un nombre très restreint de cas, de l'action des acides bibasiques sur la solubilité de leurs sels neutres.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SOLUBILITÉ DES CHLORURES EN PRÉSENCE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE;

Par M. ENGEL.

Tous les chimistes savent que l'acide chlorhydrique précipite un certain nombre de chlorures de leur solution aqueuse; mais la loi suivant laquelle cette précipitation a lieu n'a été l'objet d'aucune recherche.

J'ai étudié, pour un grand nombre de chlorures, les variations de leur solubilité en présence de quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Les résultats ont été consignés dans une série de Tableaux. Les chiffres de la première colonne indiquent le numéro de l'expérience; ceux de la deuxième, le nombre de milli-équivalents du sel en solution dans 10^{cc} du liquide; ceux de la troisième colonne, le nombre de milli-équivalents d'acide chlorhydrique en solution dans le même volume; dans une quatrième colonne, on a fait la somme des équivalents de sel et d'acide; la densité de la solution à la température du laboratoire se trouve dans une cinquième colonne; enfin, on a calculé pour chaque sel la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} de liquide, et cela pour plusieurs richesses différentes d'acide.

J'ai tracé les courbes figuratives des résultats obtenus pour chaque sel en prenant pour abscisses le nombre d'équivalents d'acide chlorhydrique, et pour ordonnées le nombre d'équivalents de chlorure en solution dans 10^{cc} du liquide.

Toutes les expériences ont été faites à 0°.

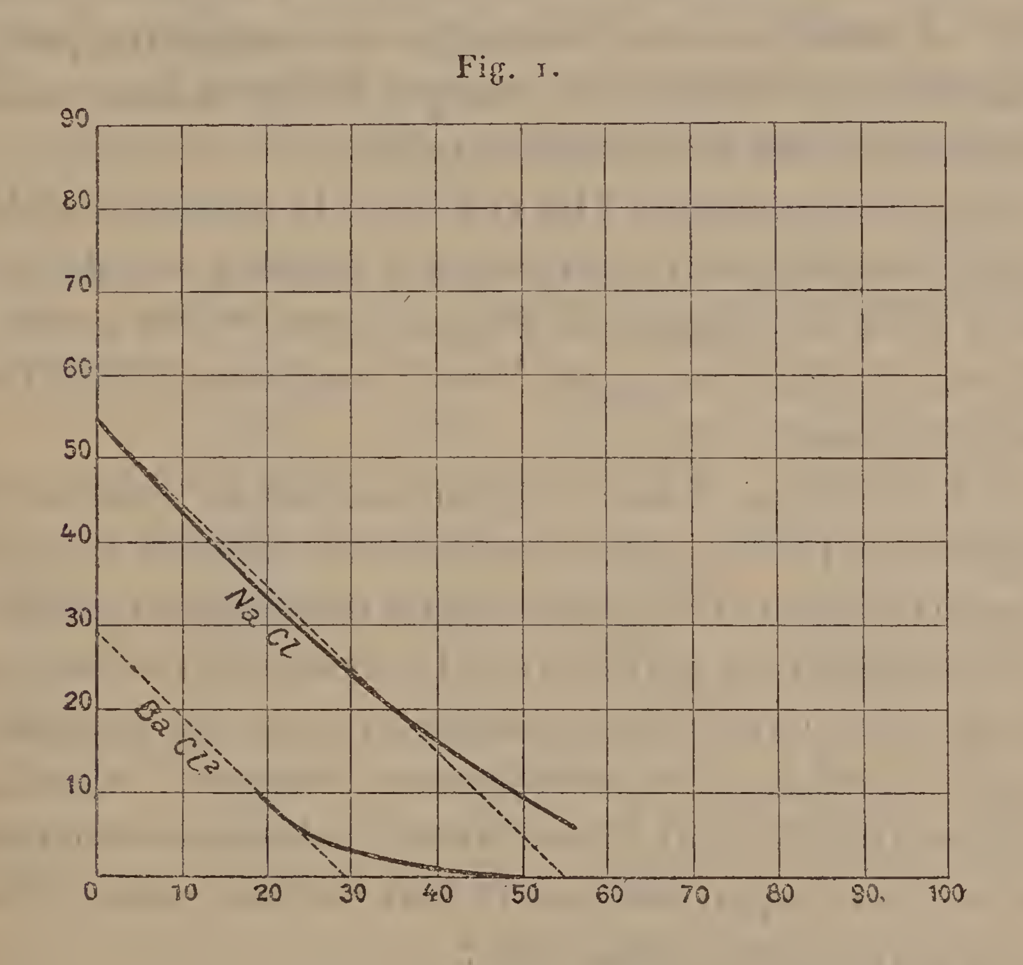
A propos de chaque sel, j'ai cru devoir réunir les prin-

cipales déterminations qui ont été faites de sa solubilité à 0°. Souvent, en effet, je ne suis pas arrivé aux mêmes résultats que d'autres expérimentateurs.

I. — *Chlorure de baryum* (*fig.* 1).

a. On a analysé le liquide ainsi qu'il suit : l'acide chlorhydrique libre a été dosé à l'aide d'une solution normale de potasse avec le méthylorange comme indicateur

Fig. 1.



sur 5^{cc}, 10^{cc} ou 20^{cc} de liqueur, suivant sa plus ou moins grande richesse en acide chlorhydrique. Le nombre indiqué dans le Tableau ci-dessous est la quantité de centimètres cubes de potasse nécessaire pour saturer 10^{cc} du liquide. Il représente, par suite, le nombre de milli-équivalents $= n \times 0^{gr},0365$ d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de baryum a été dosé volumétriquement à l'aide d'une solution normale d'azotate d'argent et du chromate de potasse comme indicateur, après neutralisation

préalable de la liqueur par du carbonate de chaux exempt de chlorures.

Le nombre trouvé donne la somme des équivalents d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum en solution dans le volume du liquide soumis à l'analyse. En retranchant de cette somme trouvée ou calculée pour 10^{cc} le nombre d'équivalents d'acide chlorhydrique donné par l'alcalimétrie pour le même volume de liquide, on obtient le nombre d'équivalents de chlorure de baryum en solution. La même méthode d'analyse a été employée pour le dosage des autres chlorures, chaque fois qu'il n'est pas fait mention spéciale du procédé employé.

Dans les expériences VIII et IX, où la quantité de chlorure de baryum est très faible, on a évaporé 20^{cc} de la solution dans une capsule de platine tarée, et l'on a pesé le chlorure de baryum après l'avoir maintenu à 150° pendant une heure.

b. L'obtention d'une solution saturée de chlorure de baryum est facile, soit qu'on fasse la solution à 0°, soit qu'on refroidisse à cette température une solution préparée à une température plus élevée. La saturation a toujours été obtenue, dans mes expériences, après les premières vingt-quatre heures de température constante. Aussi les nombres trouvés pour la solubilité du chlorure de baryum par les divers expérimentateurs sont-ils assez concordants.

100 parties d'eau dissolvent :

	Chlorure de baryum calculé anhydre.
D'après Mulder (1)	30,9
» Nordenskjöld (2)	31,1
» Girardin (3)	30,6
J'ai trouvé	31,6

(1) *Bydragen tot de geschiedenis van het Scheikundig gebonde Water.*
(2) *Poggendorff*, CXXXVI, 316.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. V, p. 129.

La moyenne de toutes ces déterminations est de 31,05.

Dans tous les Traités de Chimie, on dit que 100 parties d'eau dissolvent, d'après Gay-Lussac, 32,62 de chlorure de baryum. Cette erreur se trouve aussi bien dans Otto Graham que dans le Dictionnaire de Wurtz, et dans Gmelin. Gay-Lussac [1] n'a pas déterminé la solubilité du chlorure de baryum à 0°; il l'a déduite, par une formule, de déterminations faites à des températures supérieures. De plus, il n'a pas trouvé par le calcul le chiffre 32,62, mais bien le chiffre 30,62. L'origine de cette erreur, reproduite dans tous les ouvrages, est une faute d'impression qui se trouve dans un Mémoire de Kopp [2].

Quantité de chlorure de baryum, dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	$BaCl^2$.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.......	28,9 [3]	0	28,9	1,250	9,49
II.......	27,8	1,1	28,9	1,242	9,48
III......	26,075	2,8	28,875	1,228	»
IV......	23,4	5	28,4	1,210	9,49
V	14	14,36	28,36	1,143	»
VI......	10,2	18,775	28,975	1,118	9,44
VII	6,67	22,75	29,42	1,099	»
VIII	2,74	32	34,74	1,079	9,34
IX......	0,29	50,5	50,79	1,088	»

Il résulte des nombres inscrits dans le Tableau ci-dessus que chaque équivalent d'acide chlorhydrique précipite sensiblement un équivalent de chlorure de baryum, tant que le nombre d'équivalents d'acide ne dépasse pas 23 environ; près des $\frac{4}{5}$ du chlorure de baryum en solution dans

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XI, p. 309.

(2) *Annalen Liebig*, XXXIV, 260.

(3) Dans une Note sur ce sujet (*Comptes rendus*, 15 mars 1886), on a donné le chiffre 29,45 par suite d'une erreur.

l'eau pure sont donc précipités conformément à cette loi. Lorsque la quantité d'acide chlorhydrique dépasse 23, la solubilité du chlorure de baryum continue à diminuer, mais moins vite que précédemment.

La marche du phénomène reste absolument la même si, au lieu de considérer la quantité de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique en solution dans un même volume, on rapporte ces quantités à un même poids d'eau. Il suffit, pour le prouver, de remarquer que la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} des diverses solutions est sensiblement constante. En retranchant de la densité la somme des poids de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique, on trouve en effet, pour les expériences I, II, IV, VI et VIII, prises au hasard, les poids d'eau suivants : 9,49; 9,48; 9,49; 9,44; 9,34.

II. — *Chlorure de sodium* (*fig.* 1).

La solubilité du chlorure de sodium dans l'eau à 0° a été déterminée par un grand nombre d'expérimentateurs. Les chiffres obtenus sont en général concordants.

100 parties d'eau dissolvent :

D'après Poggiale (1)	35,52
» Möller (2)	35,59
» Karsten (3)	36,088
» Kopp (4)	35,48
» Mulder (5)	35,7
» Gay-Lussac (6), quantité légèrement supérieure à	35,8

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VIII, p. 469.
(2) *Pogg.*, CXVII, 386.
(3) *Philosophie der Chemie.*
(4) *Annalen*, XXXIV, 260.
(5) *Loc. cit.*
(6) *Loc. cit.*

La solubilité, calculée d'après les résultats des expériences données ci-dessous, est 36,07. La moyenne de tous ces nombres est 35,749.

Quantité de chlorure de sodium dans 10^cc de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.

	NaCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.......	54,7	0	54,7	1,207	8,87
II......	53,5	1	54,5	1,204	8,9
III......	52,2	1,85	54,05	1,202	»
IV......	48,5	5,1	53,6	1,196	8,93
V.......	44	9,275	53,275	1,185	»
VI......	37,95	15,05	53	1,1725	8,62
VII.....	23,5	30,75	54,95	1,141	8,8
VIII....	6,1	56,35	62,45	1,1195	»

Les 31 premiers équivalents d'acide chlorhydrique précipitent donc le chlorure de sodium de sa solution sensiblement équivalent à équivalent, comme cela a lieu pour le chlorure de baryum.

Pourtant le sodium n'appartient pas à la même famille que le baryum. Le chlorure de sodium est anhydre à 0°; le chlorure de baryum cristallise avec deux molécules d'eau; le nombre d'équivalents du premier de ces sels, dans 10^cc de sa solution aqueuse saturée à 0°, est près de deux fois plus grand que le nombre d'équivalents de chlorure de baryum en solution dans les mêmes conditions.

Comme pour le chlorure de baryum, la quantité d'eau dans 10^cc de la solution est sensiblement constante tant que la somme des équivalents de sel et d'acide ne dépasse pas le nombre d'équivalents de chlorure de sodium dans 10^cc de solution aqueuse saturée.

III. — *Chlorure de strontium* (*fig.* 2).

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

	Chlorure de strontium anhydre.
D'après Mulder	44,2
» Poggiale	45,8
D'après Kremers (à 0°,5)	45,1
J'ai trouvé (à 0°)	44,3

Kremers a pris la solubilité du chlorure de strontium à une température notablement supérieure à 0°. Malgré cette circonstance, il a trouvé une quantité inférieure à celle de Poggiale, dont le chiffre paraît donc devoir être rejeté comme trop élevé, d'après les déterminations de Mulder, qui concordent avec les miennes.

Quantité de chlorure de strontium dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	SrCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I	51,6	0	51,6	1,334	9,25 [1]
II	44,8	6,1	50,9	1,304	»
III	37,85	12,75	50,60	1,269	9,23
IV	27,2	23,3	50,5	1,220	»
V.	22,0	28,375	50,375	1,201	9,24
VI	14,0	37,25	51,25	1,167	»
VII	4,25	52,75	57,00	1,133	9,07

[1] Les nombres indiqués dans le Tableau ci-dessous diffèrent notablement de ceux que j'ai donnés dans une première Note (*Comptes rendus*, t. CII, p. 621). Cela tient à ce que, dans une première série d'expériences, j'avais employé un procédé de dosage indiqué par Mohr (*Analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*. Trad. franç., 1875). Ce procédé consiste à ajouter à la solution préalablement neutralisée du chlorure de strontium une quantité connue de carbonate de soude. On fait bouillir. Il se précipite du carbonate de strontiane. On verse le tout dans une fiole jaugée de 100. Après refroidissement, on complète à 100. On filtre et l'on titre, avec l'acide nor-

L'examen des nombres consignés dans le Tableau ci-dessus nous montre que l'acide chlorhydrique agit sur la solution de chlorure de strontium, comme il agit sur les chlorures de baryum et de sodium.

IV. — *Chlorure de potassium* (*fig.* 2).

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

	KCl.
D'après Mulder	28,5
» Gay-Lussac	29,21
» de Coppet (1)	27,9

J'ai trouvé que 10^{cc} d'une solution saturée de chlorure de potassium pèsent 11,590 et renferment $34^{éq}$,5 de chlorure de potassium. D'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent 28,7 de chlorure de potassium.

Moyenne de toutes les données concordantes : 28,57.

Quantité de chlorure de potassium dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

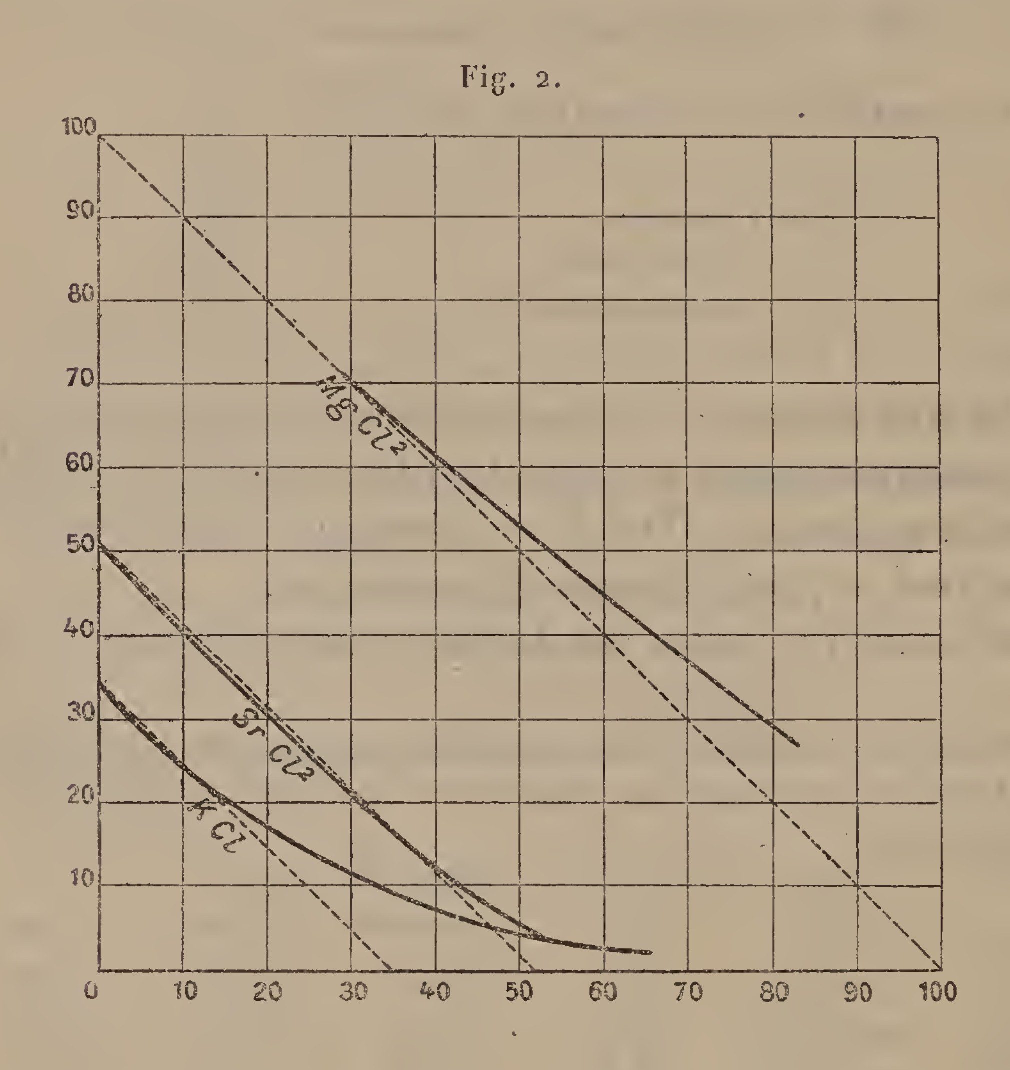
	KCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I	34,5	0	34,5	1,159	9,005
II	30,41	3,9	34,31	1,152	9,16
III	27,95	6,6	34,55	1,150	9,18
IV	27,5	7,1	34,6	1,147	»
V	23,75	11,1	34,6	1,137	9,06
VI	16	23	39,5	1,111	»
VII	10	34	44	1,105	9,07
VIII	7,5	41	48,5	1,105	»
IX	2	65,5	67,5	1,121	»

mal, le carbonate de soude subsistant dans 50^{cc} du liquide. La quantité de carbonate de soude disparue permet de calculer le chlorure de strontium qui se trouvait dans la liqueur. Ce procédé donne des résultats constants. Mais le carbonate de strontiane fixe une certaine quantité de carbonate de soude, et les résultats ainsi obtenus sont toujours trop élevés.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 414.

Les 11 premiers équivalents d'acide chlorhydrique seulement précipitent chacun $1^{éq}$ de chlorure de potassium. A partir de ce moment, la somme des équivalents d'acide et de sel augmente sensiblement. La courbe de solubilité du chlorure de potassium en présence d'acide chlorhy-

Fig. 2.



drique diffère donc notablement de celle du chlorure de sodium, par exemple.

Pareille différence peut tenir à une tendance plus prononcée du chlorure de potassium à former avec l'acide chlorhydrique un sel acide. Il m'a paru intéressant de rechercher quelle était la solubilité du chlorure de potassium dans une liqueur saturée d'acide chlorhydrique.

J'ai trouvé que 10^{cc} d'une solution saturée à 0°, d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium pèsent 1,2238 et renferment $148^{éq},8$ d'acide chlorhydrique, et $2^{éq},4$ de chlorure de potassium, c'est-à-dire une quantité de chlo-

rure plus forte qu'en présence de $65^{éq}$ seulement d'acide chlorhydrique. Et pourtant la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} est moins grande dans la solution saturée d'acide chlorhydrique.

A — 21°, la solution saturée d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium renferme au moins $2^{éq},75$ de ce dernier sel pour 10^{cc} du liquide, malgré l'abaissement de la température. La difficulté qu'il y a à manier un liquide qui émet des bulles d'acide chlorhydrique, aussitôt qu'on le sort du mélange réfrigérant, ne me permet pas d'être plus précis sur ce dernier point. Quoi qu'il en soit, il résulte de ces faits que la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau, en présence d'acide chlorhydrique, ne diminue pas indéfiniment, mais au contraire passe par un minimum.

La formation d'un sel acide à l'état cristallisé n'a pas, toutefois, pu être constatée dans le cours de ces expériences.

V. — *Chlorure ammonique* (*fig.* 3).

L'acide chlorhydrique a été dosé par une solution normale de potasse, comme dans les cas précédents. L'ammoniaque a été déplacée de la solution par un excès de potasse et recueillie dans de l'acide sulfurique titré, suivant les procédés connus.

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

	Chlorure ammonique.
D'après Mulder	29,7
» Lindström [1]	29,7
J'ai trouvé	29,7

---

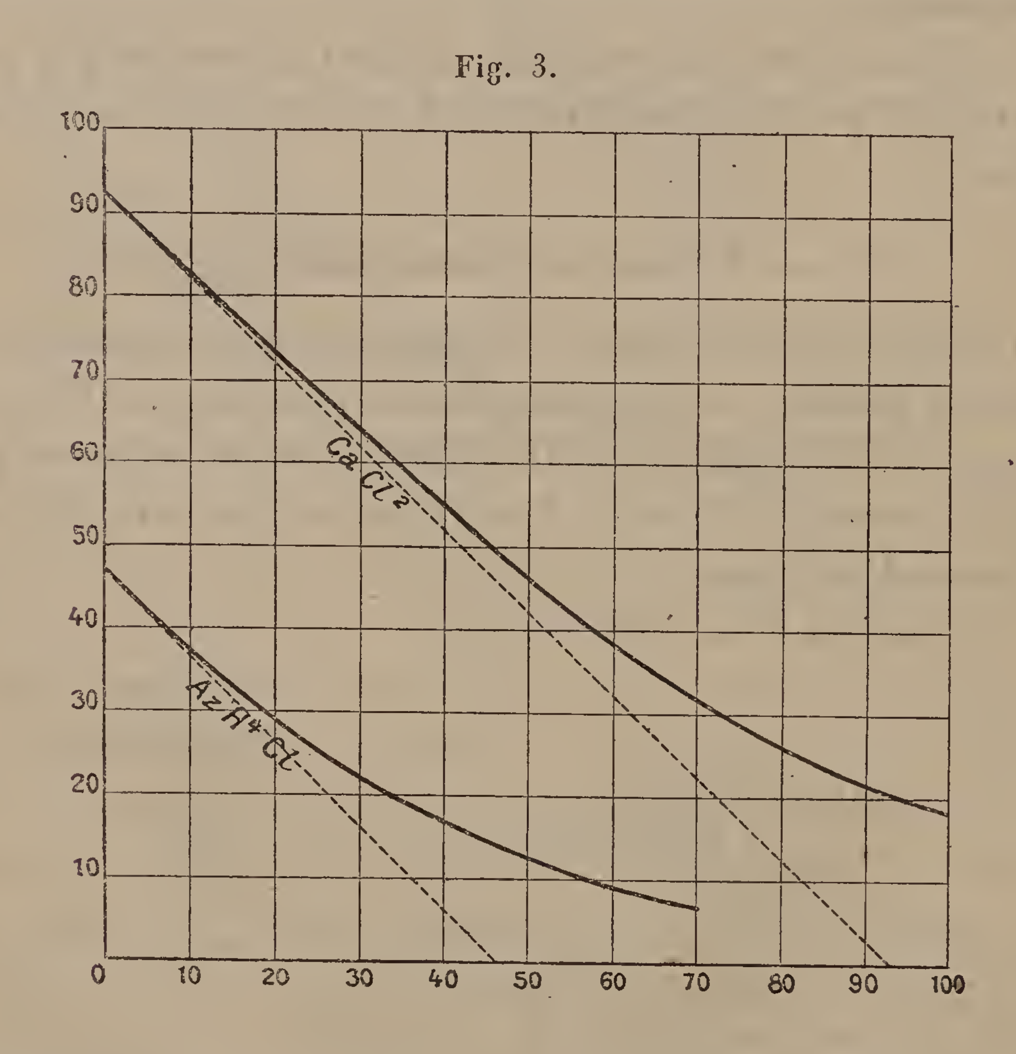
[1] Mémoire de Nordenskjöld, *loc. cit.*, p. 315.

Quantité de chlorure d'ammonium dans 10[cc] *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	AzH^4Cl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I	46,125	0	46,125	1,076	8,29
II.......	43,6	2,9	46,5	1,069	8,25
III......	41,0	5,5	46,5	1,070	8,31
IV......	39,15	7,85	47	1,071	8,33
V.......	36,45	10,85	47,30	1,093	8,39
VI......	27,37	21,4	48,7	1,078	8,53
VII.....	10,875	53	63,875	1,106	8,54
VIII....	8,8	61	69,8	1,114	8,12

L'examen des nombres contenus dans le Tableau ci-dessus et celui de la courbe qui exprime ces résultats

Fig. 3.



montrent que le chlorure ammonique se rapproche du chlorure de potassium. Beaucoup d'autres propriétés phy-

siques et chimiques des sels de ces métaux montrent de même une analogie plus étroite entre le potassium et l'ammonium qu'entre le premier de ces métaux et le sodium.

Chlorure de calcium (*fig.* 3).

Il est difficile d'obtenir une solution saturée de chlorure de calcium. Aussi les données relatives à sa solubilité sont-elles complètement différentes, suivant les divers expérimentateurs.

100 parties d'eau dissolvent à 0° :

	Chlorure de calcium calculé à l'état anhydre.
D'après Mulder	49,6
» Poggiale	64,37
» Hammerl	58,35

Il ressort de ces faits que la solubilité du chlorure de calcium dans l'eau à 0° n'est pas connue. Je l'ai déterminée en apportant le plus grand soin à la préparation d'un corps pur et à celle d'une solution exactement saturée.

En faisant la dissolution à 0°, suivant le procédé indiqué dans le premier Mémoire, on a trouvé qu'il fallait les nombres indiqués ci-dessous d'azotate d'argent, calculés pour 10^{cc} du liquide analysé.

	Densité.	Azotate d'argent normal.
Après 2 jours	1,362	91,25
» 3 jours	1,364	91,5
» 5 jours	1,366	92,5
» 8 jours	1,368	92,8
» 15 jours	1,367	92,7

Inversement, en partant d'une solution faite à la tempé-

rature ordinaire, la maintenant à 0°, en présence d'un panier de platine rempli de cristaux de chlorure de calcium et agitant le liquide par un courant d'air, on a obtenu, après huit jours :

Densité.	Azotate d'argent.
1,367	92,6

et les résultats de plusieurs autres analyses ont oscillé entre les chiffres 92,5 et 92,9. Moyenne : 92,7, avec la densité 1,367.

D'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent 60,3 de chlorure de calcium calculé à l'état anhydre. Ce nombre se rapproche le plus de la solubilité donnée par Hammerl.

Quantité de chlorure de calcium dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	$CaCl^2$.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.......	92,7	0	92,7	1,367	8,51
II......	83,7	9,1	92,8	1,344	8,47
III......	77,1	16	93,1	1,326	8,41
IV......	66,25	29,25	95,5	1,310	8,36
V.......	53,75	43,45	97,20	1,283	»
VI......	36,25	63,5	99,7	1,250	»
VII.....	20,3	95	115,3	1,238	»

On observe, à la lecture du Tableau ci-dessus :

1° Que la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} de la solution est régulièrement, mais très faiblement décroissante. Si l'on calculait pour les divers cas la quantité de chlorure de calcium en solution dans un même poids d'eau, la marche générale de la courbe serait à peine modifiée.

La somme des équivalents d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium en solution dans 10^{cc} augmente très

lentement, si bien qu'on peut sans erreur sensible admettre que, pour les 25 premiers équivalents d'acide chlorhydrique, chaque équivalent d'acide déplace un équivalent de sel.

VII. — *Chlorure de magnésium* (*fig.* 2).

D'après Margueritte [1], l'acide chlorhydrique ne précipite pas les solutions de chlorure de magnésium. J'ai, au contraire, observé que, si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution saturée de chlorure de magnésium, on ne tarde pas à déterminer une abondante précipitation.

J'ai plusieurs fois analysé ce précipité. Je lui ai toujours trouvé la composition $MgCl^2 + 6H^2O$. Comme précédemment, les expériences ont été faites à 0°. M. Ditte [2] a obtenu des cristaux ayant pour formule $MgCl^2 + 2H^2O$ en dissolvant du chlorure de magnésium anhydre dans de l'acide chlorhydrique concentré, et aussi (*loc. cit.*, p. 561) en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à refus dans une dissolution saturée de chlorure de magnésium. Je n'ai pas constaté ce fait à la température à laquelle j'ai opéré.

Une solution de chlorure de magnésium dans laquelle on a dissous une certaine quantité d'acide chlorhydrique gazeux et qui se trouve en présence d'un excès du sel perd peu à peu de l'acide chlorhydrique lorsqu'on y fait passer un courant d'air. La liqueur s'enrichit en même temps en chlorure de magnésium. Autrement dit, le chlorure de magnésium détermine, avec le concours d'un courant d'un gaz inerte, le départ d'acide chlorhydrique. Cet acide déterminant, d'autre part, la précipitation de chlorure de ma-

---

(1) *Comptes rendus*, XLIII, p. 50.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 551.

gnésium, il en résulte un état d'équilibre instable entre le chlorure de magnésium et l'acide chlorhydrique, état qui permet difficilement d'obtenir une solution saturée de chlorure de magnésium en présence d'acide chlorhydrique, en opérant comme je l'ai fait pour les autres chlorures.

J'ai préparé cette solution en partant d'une liqueur très riche en acide chlorhydrique et déplaçant ce gaz par un lent courant d'air. Le chlorure de magnésium, toujours en excès dans la liqueur, se dissolvant au fur et à mesure que l'acide chlorhydrique s'éliminait, il suffisait de prélever de temps en temps un échantillon du liquide et de le soumettre à l'analyse.

On lit dans les Ouvrages de Chimie que 1 partie de chlorure de magnésium cristallisé exige, pour se dissoudre, 0,6 partie d'eau à froid. Sauf cette indication peu précise, il n'existe rien, à ma connaissance, sur la solubilité du chlorure de magnésium à 0°.

Il résulte de mes expériences que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 53,2 parties de chlorure de magnésium calculé anhydre.

Quantité de chlorure de magnésium dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	MgCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.......	99,55	0	99,5	1,362	8,89
II.......	95,5	4,095	99,595	1,354	»
III.......	90,0	9,5	99,5	1,344	8,81
IV......	82,5	17	99,5	1,300	»
V.......	79	20,5	99,5	1,297	8,46
VI......	71	28,5	99,5	1,281	»
VII.....	60,125	42	102,125	non prise.	»
VIII....	46,25	58,75	105	id.	»
IX......	38,5	68,5	107	id.	»
X.......	32	76	108	id.	»

VIII. — *Chlorure de lithium.*

Je n'ai fait sur ce sel qu'un petit nombre d'expériences, à cause de son prix plus élevé. Elles suffisent pourtant à montrer que le chlorure de lithium se rapproche du chlorure de magnésium.

Comme ce dernier, il est très soluble dans l'eau et détermine, avec le concours d'un courant d'un gaz inerte, le départ de l'acide chlorhydrique.

D'après Rammelsberg, 100 parties d'eau dissolvent 63 parties de chlorure de lithium. J'ai trouvé que 10^{cc} de solution renferment $120^{éq}$ de ce sel et pèsent 12,55. D'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent 68 parties de chlorure de lithium.

Les déterminations faites sont les suivantes :

	LiCl.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.
I.	120	0	120	1,255
II.	97,5	22,5	120	1,243
III	67	66	133	1,249
IV	58	81	139	1,251

Pour préparer les solutions saturées en présence d'acide chlorhydrique, on a dû opérer comme pour le chlorure de magnésium, c'est-à-dire qu'on a commencé par faire passer l'acide chlorhydrique jusqu'à refus dans la solution du sel, et qu'on a ensuite lentement déplacé l'acide chlorhydrique par un courant d'air, en ayant soin de maintenir un excès de sel au sein du liquide et à sa partie supérieure.

Le sel précipité par l'acide chlorhydrique a été soumis à l'analyse. On a reconnu que ce précipité était du chlorure de lithium anhydre, sans mélange avec un sel acide.

IX. — *Chlorures divers.*

A la liste déjà longue des chlorures dont j'ai déterminé la solubilité en présence de l'acide chlorhydrique, il faut en ajouter quelques autres que l'acide chlorhydrique précipite également de leur solution aqueuse, mais dont la solubilité n'a pas été déterminée. Je citerai le chlorure ferreux, le chlorure d'aluminium, le chlorure chromeux et le chlorure chromique. M. Recoura s'est servi de cette propriété de l'acide chlorhydrique de précipiter les chlorures pour la préparation des chlorures de chrome.

Le chlorure d'aluminium est précipité si complètement de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, qu'à 0° il ne reste pas plus de 5^{cg} à 6^{cg} d'alumine en solution dans 10^{cc} du liquide saturé d'acide chlorhydrique.

Le sulfate d'alumine est lui-même précipité par l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté d'acide sulfurique. Cette précipitation est aussi complète que celle du chlorure d'aluminium. Le précipité est $Al^2Cl^6 + 12H^2O$.

Conclusions.

1° L'acide chlorhydrique précipite la plupart des chlorures de leur solution aqueuse.

2° Cette précipitation se fait d'après la loi suivante : la quantité de chlorure dans un même volume de solution diminue en présence de l'acide chlorhydrique d'une quantité correspondant sensiblement à un équivalent du chlorure pour chaque équivalent d'acide chlorhydrique ajouté.

3° Toutefois, cette loi n'est qu'une loi approchée. Les nombres qui représentent la somme des équivalents du sel et de l'acide sont d'abord un peu plus faibles, puis plus forts que ne l'indique la loi énoncée ci-dessus, et dans la plupart des cas, la quantité d'acide chlorhydrique croissant toujours, la quantité de chlorure paraît tendre vers une limite.

4° Pour plusieurs chlorures, la précipitation des $\frac{3}{4}$ et même des $\frac{4}{5}$ du sel a lieu conformément à la loi citée. Pour d'autres, la somme des équivalents du sel et de l'acide augmente plus tôt.

5° Les premiers se répartissent dans les diverses familles de métaux; les uns sont anhydres, comme le chlorure de sodium; les autres hydratés, comme les chlorures de baryum et de strontium, c'est-à-dire qu'on n'aperçoit aucune relation entre la quantité du chlorure que l'acide chlorhydrique précipite équivalent à équivalent, et les autres propriétés physiques ou chimiques du chlorure.

6° Tant que le chlorure est précipité équivalent à équivalent par l'acide chlorhydrique, la quantité d'eau contenue dans un même volume de la solution du chlorure en présence de quantités variables d'acide est sensiblement constante. Il en résulte que le phénomène reste le même si l'on rapporte à un même poids d'eau la quantité de chlorure en solution en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.

7° L'acide chlorhydrique n'agit pas en fixant de l'eau et empêchant ainsi celle-ci d'agir comme dissolvant sur le chlorure. La quantité d'eau laissée libre par la précipitation d'un équivalent du sel varie, en effet, dans chaque cas, et, par suite, l'acide chlorhydrique s'opposerait à la dissolution de chaque chlorure en s'unissant lui-même à une quantité d'eau variable dans chaque cas et sensiblement égale à celle qu'exige, pour se dissoudre, un équivalent du chlorure considéré.

8° Enfin, l'eau qui se combine avec l'acide chlorhydrique et l'eau de cristallisation du chlorure semblent intervenir comme dissolvant, au même titre que le reste de l'eau, puisque le phénomène est le même pour les chlorures anhydres et pour les chlorures qui cristallisent avec de l'eau de cristallisation.

SUR LES TARTRATES D'ANTIMOINE ET SUR L'ÉMÉTIQUE;

PAR M. GUNTZ.

Les données que l'on possède sur les tartrates d'antimoine sont assez nombreuses, mais fort peu concordantes entre elles.

Berzelius, en précipitant par l'alcool une dissolution d'oxyde d'antimoine dans une solution aqueuse d'acide tartrique, puis lavant à l'eau le précipité, obtint un tartrate d'antimoine dont la composition répondait à la formule

$$C^8H^4(SbO^3)^2O^{10} + H^2O^2.$$

D'après M. Peligot (1), il existe deux tartrates d'antimoine :

Le premier cristallisé, qui se dépose, après un long repos de la solution de SbO^3, dans l'acide tartrique et ayant pour formule

$$(C^8H^5O^{11})^2SbO^3 + 6HO.$$

Le deuxième amorphe, obtenu par la méthode de Berzelius et répondant, après dessiccation à 160°, à la formule

$$C^8H^2(SbO^3HO)O^8.$$

Plus récemment, MM. Clarke et Stallo (2) ont repris l'étude du tartrate d'antimoine; ils n'ont pu obtenir le tartrate de M. Peligot, le précipité obtenu par l'alcool ne contenant que 38,34 pour 100 d'antimoine, au lieu de 42,10 pour 100 qu'exige la théorie pour le bitartrate.

Dans un Mémoire postérieur, MM. Clarke et Ewans (3) décrivent les propriétés et le mode de préparation de di-

(1) PELIGOT, *Annales de Physique*, 3e série, t. XX, p. 289.
(2) CLARKE et STALLO, *Berichte* de Berlin, t. XIII, p. 1787.
(3) CLARKE et EWANS, *Berichte* de Berlin, t. XVI, p. 2379.

vers tartrates d'antimoine beaucoup plus riches en acide tartrique que ceux de Berzelius et de M. Peligot.

Je me suis proposé, dans le présent travail, d'étudier les conditions de la dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique et de mesurer la chaleur de formation des émétiques de potasse, de baryte et d'argent.

J'exposerai successivement :

1° La méthode suivie pour analyser les composés obtenus ;

2° Les conditions de la dissolution de SbO^3 dans l'acide tartrique ;

3° La méthode employée pour la mesure de la chaleur de formation des émétiques ;

4° L'action des acides et des bases sur les solutions d'émétique de potasse.

I.

Dans l'étude des divers tartrates d'antimoine, il faut doser l'oxyde d'antimoine et l'acide tartrique, et surtout connaître exactement le rapport équivalent de ces deux substances, ce rapport définissant le composé. Ce rapport de l'acide tartrique à l'oxyde d'antimoine, je le désignerai, pour abréger, par la notation $\frac{T}{Sb}$. Ainsi, dire que, pour un tartrate d'antimoine, $\frac{T}{Sb} = 2$, cela veut dire que l'on a affaire au bitartrate d'antimoine.

La remarque suivante permet de mesurer $\frac{T}{Sb}$ sans recourir à l'analyse organique de la substance.

Lorqu'on dissout dans un volume déterminé d'une solution titrée d'acide tartrique de l'oxyde d'antimoine pur, on trouve qu'en se servant de la phénolphtaléine comme réactif indicateur, de la baryte comme solution alcaline, le titre acide de la solution n'a pas changé.

Cela veut dire que l'oxyde d'antimoine est neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine. De même, lorsqu'on emploie

une solution d'émétique de potasse ou de baryte, la phénolphtaléine vire au rose lorsqu'on a ajouté une quantité de la solution de baryte capable de saturer la moitié de l'acide tartrique total contenu dans la solution.

Les conditions qui m'ont paru préférables pour ce titrage sont les suivantes : On dissout dans 200^{cc} à 300^{cc} d'eau chaude (vers 80° environ) de l'émétique ou du tartrate que l'on veut analyser ; on prend un poids de matière correspondant environ à $0^{gr},100$ d'acide tartrique libre ; on y ajoute 1^{cc} d'une solution alcoolique de phénolphtaléine au $\frac{1}{200}$. On verse alors dans la solution obtenue, goutte à goutte, la solution de baryte ($1^{éq} = 8^{lit}$).

Dans ces conditions, il n'y a pas de précipité, et la coloration rose est parfaitement nette : on s'arrête dès la première coloration.

Pour doser l'antimoine, j'ai employé la méthode du titrage volumétrique de l'oxyde d'antimoine, soit par le permanganate de potasse, soit par l'iode, en suivant les précautions indiquées par Fresenius.

La solution de permanganate ou d'iode correspondait à $\frac{1}{8}$ d'équivalent d'antimoine par litre, c'est-à-dire correspondait exactement à la solution de baryte employée pour l'acide tartrique.

Ce mode d'analyse permet, dans certains cas, de reconnaître et de doser les impuretés de l'émétique, surtout dans le cas, fréquent dans l'industrie, où l'émétique est mélangé d'oxalate double d'antimoine et de potasse.

Cet oxalate a pour formule [1]

$$3(KO\,C^2O^3) + SbO^3\,3\,C^2O^3 + 7\,HO.$$

---

[1] Mes analyses m'ont donné :

	Théorie.	Trouvé.			
Sb pour 100	21,27	21,32	21,38	21,22	21,29
C^2O^3 libre (combiné à SbO^3)	19,15	19,20	18,96	»	»
HO	11,35	11,92	11,93	»	»

Dans ce composé, si l'on détermine le nombre B de centimètres cubes de baryte qu'il faut pour saturer un poids connu de cet oxalate, puis le nombre A de centimètres cubes de la solution d'iode qu'il faut employer pour le dosage de l'antimoine du même poids de substance, on trouve toujours, en employant les solutions dont la concentration correspond à $1^{éq} = 8^{lit}$, que le rapport $\frac{B}{A} = 3$.

Pour l'émétique de potasse, si l'on répète la même expérience, on trouve que $\frac{B}{A} = 1$.

Si donc on mélange en proportions quelconques, par exemple x équivalents d'émétique de potasse à y équivalents d'oxalate double, le rapport $\frac{B}{A}$ trouvé sera intermédiaire entre 1 et 3.

On démontre facilement que l'on a

$$\frac{x}{y} = \frac{\text{nombre des équival. d'émétique de potasse}}{\text{nombre des équival. d'oxalate double}} = \frac{3A - B}{B - A}.$$

En effet, si, dans un poids p, j'ai une fraction x d'équivalent d'émétique, cette fraction nécessitera $8x^{cc}$ pour être saturée par BaO ($1^{éq} = 8^{lit}$).

La fraction y nécessitera $8 \times 3y^{cc}$ pour être saturée par BaO ($1^{éq} = 8^{lit}$).

Or les deux fractions réunies exigent B^{cc} de baryte; on a donc

$$8(x + 3y) = B.$$

En raisonnant de même pour le dosage de l'antimoine par l'iode, on a

$$8(x + y) = A,$$

et en résolvant ces deux équations, on a le rapport cherché $\frac{x}{y}$.

J'ai vérifié cette formule expérimentalement.

Composons un mélange formé de $0^{gr},2019$ d'émétique sec et de $0^{gr},3525$ d'oxalate double.

Titrons l'antimoine par l'iode. Je trouve qu'il faut employer $10^{cc},05 - 10^{cc},00$ dans deux expériences successives, par conséquent $A = 10^{cc},025$.

Le titre alcalimétrique du même mélange a été de $20^{cc},05$ et $20^{cc},05$ dans deux expériences successives : par conséquent $B = 20^{cc},05$.

Le rapport

$$\frac{x}{y} = \frac{3A - B}{B - A} = \frac{3 \times 10,025 - 20,05}{20,05 - 10,025} = 1.$$

L'expérience justifie donc la méthode, car les poids de substances mélangées étaient dans le rapport de leurs équivalents.

II.

Le mode de préparation indiqué par M. Peligot pour le bitartrate d'antimoine, c'est-à-dire précipitation par l'alcool d'une solution d'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique, donne une substance amorphe mal définie dont la teneur en antimoine est variable, et cela tient à ce qu'il est difficile d'obtenir des solutions toujours identiques.

Ainsi, en répétant cette expérience, le produit analysé renfermait :

Sb........................	46,33 46,25
Acide tartrique..............	36,23 36,45

Tandis que le bitartrate théorique renferme 42,10 pour 100 d'antimoine, le produit obtenu est donc du bitartrate partiellement décomposé par l'eau.

Pour arriver à obtenir le bitartrate d'antimoine, j'ai commencé par étudier les conditions de la dissolution de l'oxyde d'antimoine dans les solutions d'acide tartrique.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde d'antimoine pur en excès avec une solution d'acide tartrique pur, de l'oxyde se dissout, et j'ai trouvé que, pour dissoudre $2^{éq}$ de SbO^3, il fallait 5^{mol} $C^8H^6O^{12}$ d'acide tartrique, quelque long que soit le temps que l'on prolonge l'ébullition.

En effet, si nous analysons la solution obtenue par la méthode que nous avons indiquée dans le paragraphe précédent, nous trouvons que, pour un même volume, 10^{cc} de la solution, il faut toujours cinq fois plus de centimètres cubes de la solution de baryte que de la dissolution de permanganate ou d'iode, c'est-à-dire que le rapport

$$\frac{\frac{1}{2}C^8H^6O^{12}}{SbO^3} = \frac{T}{Sb} = 5.$$

En prolongeant au réfrigérant ascendant l'ébullition de l'oxyde d'antimoine en grand excès avec l'acide tartrique, pendant plus de 100 heures, le rapport $\frac{T}{Sb}$ n'a pas changé. Ainsi, j'ai trouvé, pour un même volume de solution,

BaO....................	$17^{cc},6$	$17^{cc},55$
$KOMn^2O^7$.	$3^{cc},5$	$3^{cc},5$

d'où

$$\frac{T}{Sb} = \frac{17,57}{3,5} = 5,02.$$

En analysant un échantillon de tartrate d'antimoine du commerce, j'ai trouvé que, pour 1^{gr} de substance, il fallait employer $72^{cc},6$ de BaO et $14^{cc},5$ de $KOMn^2O^7$, c'est-à-dire que le rapport $\frac{T}{Sb} = \frac{726}{145} = 5,006$.

MM. Clarke et Ewans indiquent, au contraire, que le produit de l'évaporation à sec de la dissolution saturée de SbO^3 dans l'acide tartrique a sensiblement pour formule

$$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10} + C^8H^6O^{12},$$

ce qui correspond au rapport $\frac{T}{Sb} = 4$.

Mais cela tient aux conditions dans lesquelles ils se sont placés.

Quand, au lieu d'*oxyde d'antimoine pur et anhydre,* on prend, comme MM. Clarke et Ewans, un tartrate plus ou moins basique, comme celui que l'on obtient en traitant l'émétique par un acide, pour le faire bouillir avec de l'acide tartrique, on obtient des dissolutions ayant une richesse plus grande en oxyde d'antimoine.

En opérant ainsi, j'ai pu obtenir des solutions parfaitement limpides pour lesquelles le rapport $\frac{T}{Sb} = 2,28$. Je n'ai pu obtenir de solutions plus riches en SbO^3.

Le rapport $\frac{T}{Sb}$ de l'acide tartrique à SbO^3 est sensiblement indépendant de la concentration, au moins dans des limites très considérables, c'est-à-dire tant que la solubilité propre de SbO^3 dans l'eau pure peut être considérée comme négligeable vis-à-vis de la solubilité dans l'acide tartrique.

Ainsi, lorsqu'on prend des solutions très étendues (1gr d'acide tartrique par litre), le rapport $\frac{T}{Sb}$ s'approche de 3, ce qu'on pouvait prévoir. En effet, 1gr d'acide tartrique doit dissoudre 0gr,385 de SbO^3; or la solubilité de SbO^3 dans un litre d'eau, solubilité déterminée expérimentalement, est d'environ 0gr,300.

Par conséquent, si l'on prend un poids d'eau contenant $5\,C^8H^6O^{12}$ (à la concentration de 1gr par litre), ce poids contiendra

$$2\,SbO^3 + \frac{300}{385} \times 2\,SbO^3.$$

Le rapport

$$\frac{T}{Sb} = \frac{385 \times 5}{685} = 2,8,$$

comme l'a montré l'expérience directe.

Les conditions de dissolution de SbO^3 dans l'acide tar-

trique étudiées, nous pouvons partir maintenant de solutions toujours identiques, du moins en apparence.

Évaporons au bain-marie la solution d'acide tartrique saturée d'oxyde d'antimoine *immédiatement après* l'avoir obtenue; on obtient bientôt une solution sirupeuse incristallisable, qu'on peut évaporer à sec, et obtenir par refroidissement une matière dure qui, dans une de mes expériences, répondait sensiblement à la composition

$$2[C^8H^4O^{10}(SbO^3HO)] + 3C^8H^6O^{12} + 10HO.$$

Cette formule exige

Sb pour 100..........	21,81
Acide tartrique.......	68,18
HO..................	8,18

L'expérience donne

Sb..................	21,79	22,16
Acide tartrique......	68,10	»

En traitant cette masse solide par l'alcool absolu, on obtient des paillettes cristallines blanches, qui sont du bitartrate d'antimoine.

L'analyse m'a donné, en effet, les résultats suivants pour le produit séché à 100° :

	Pour 100.			
Acide tartrique....	52,13	52,22	52,41	
Sb................	41,85	41,87	41,98	42,04

Théorie pour $C^8H^6(SbO^3HO)O^{10}$; $(Sb = 120)$:

T.............	56,63
Sb............	42,10

J'ai déterminé la chaleur de formation de ce composé en dissolvant dans de l'acide fluorhydrique étendu $(1^{éq} = 2^{lit})$ un certain poids de ce bitartrate, ce qui dégage par équivalent, pour

$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. $+ n$HFl étendu.. $+ 8^{Cal},0$ vers 12°.

Puis, dans une dissolution d'acide fluorhydrique identique, un mélange d'acide tartrique et d'oxyde d'antimoine qui nous donne un état final identique au précédent, ce qui dégage pour

$$SbO^3\,\text{sol.} + C^8H^6O^{12}\,\text{sol.} + n\,HFl\,\text{étendu}\ldots\quad +6^{Cal},8.$$

On peut en conclure que

$$C^8H^6O^{12}\,\text{sol.} + SbO^3\,\text{sol.}$$
$$= C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}\,\text{sol.} + HO\,\text{sol.}\ldots\quad -0,5.$$

Ce bitartrate d'antimoine se dissout lentement à froid dans l'acide tartrique. J'ai trouvé que

$$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}\,\text{sol.} + 4C^8H^6O^{12}\,\text{diss.} = SbO^3\,\text{diss.}\ldots\quad +3^{Cal},6.$$

On peut déduire de cette expérience, connaissant la chaleur de formation du bitartrate d'antimoine, la chaleur de dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique; on trouve que

$$SbO^3\,\text{sol.} + 5C^8H^6O^{12}\,\text{diss.} = SbO^3\,\text{diss.}\ldots\quad +5^{Cal},6.$$

M. Berthelot avait calculé, en partant de la chaleur de dissolution du chlorure d'antimoine dans une solution d'acide tartrique, la valeur $Q = +7^{Cal},1$.

Ce désaccord m'a frappé. J'ai répété l'expérience de M. Berthelot en remplaçant le chlorure par l'iodure d'antimoine; la valeur trouvée a été la même que la sienne, $+7^{Cal},1$. J'ai cherché alors à mesurer la chaleur de dissolution de SbO^3 dans l'acide tartrique plus directement.

Lorsqu'on traite une dissolution d'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique en excès par une dissolution d'acide tartrique, il n'y a pas de chaleur dégagée; il n'y a donc pas partage sensible de SbO^3 entre les deux acides, puisque leur chaleur de neutralisation sont différentes.

Si donc nous faisons agir un excès de HFl sur une solution de tartrate d'antimoine, on transforme le tartrate en

fluorure, et, si l'on mesure la chaleur dégagée, elle permet de calculer la chaleur de dissolution de SbO^3 dans l'acide tartrique, puisqu'on connaît celle de SbO^3 dans l'acide fluorhydrique. En opérant ainsi, j'ai trouvé des nombres discordants variant d'une solution à l'autre, les différences étant incompatibles avec les erreurs d'expériences. J'ai, en effet, trouvé que la neutralisation par l'acide fluorhydrique d'une dissolution d'un équivalent de SbO^3 dans 5^{mol} $C^8H^6O^{12}$ d'acide tartrique dégage

(1) $+5^{Cal},3$

lorsque le mélange a bouilli pendant soixante-dix heures;

(2) $+4^{Cal},45$

lorsque le mélange a bouilli pendant cinq minutes;

(3) $+3^{Cal},0$

lorsque le mélange provient de $SbCl^3$ + acide tartrique à froid [1].

Or, comme SbO^3 sol. + HFl dissous dégage $+10^{Cal},1$, on en déduit que SbO^3 sol. + $5C^8H^6O^{12}$ dissous pour arriver à l'état final

De la dissolution	(1),	dégage..	$+10,1-5,3 = +4,8$
»	(2)	» ..	$10,1-4,45 = +5,65$
»	(3)	» ..	$10,1-3,0 = +7,1$

Ce qui prouve que ces solutions, tout en présentant la même composition centésimale, ne sont pas identiques.

Il y a aussi un autre facteur dont je n'ai pas tenu compte et dont j'espère pouvoir trouver l'influence : c'est le temps. Ainsi une solution saturée à l'ébullition de SbO^3 dans l'acide tartrique, qu'on laisse reposer pendant longtemps (deux à trois mois), évaporée au bain-marie, cris-

---

(1) J'ai vérifié que HCl étendu ne dégage pas de chaleur lorsqu'on le mélange avec une solution de SbO^3 dans l'acide tartrique.

tallise avec la plus grande facilité. Si on laisse digérer à froid SbO^3 en excès avec de l'acide tartrique pendant plusieurs mois, de l'oxyde se dissout et la limite du rapport $\frac{T}{Sb} = 3$. Il se dissout donc plus d'oxyde d'antimoine à froid qu'à chaud; et, en effet, les solutions saturées à froid précipitent quand on les chauffe.

Je ne suis pas arrivé encore à des résultats assez précis pour les exposer ici.

Le phénomène exposé plus haut s'explique cependant facilement. Cela tient à ce que, dans la dissolution de SbO^3 dans l'acide tartrique, il se forme, suivant l'excès d'acide tartrique et les conditions de la dissolution, des proportions variables de bitartrate d'antimoine et des autres tartrates étudiés par MM. Clarke et Ewans.

III.

Mesure de la chaleur de formation des émétiques.

Il était intéressant de mesurer la chaleur de formation de l'émétique de potasse, afin de décider si c'est un sel du *bitartrate d'antimoine*, que j'ai décrit, ou un tartrate double d'antimoine et de potasse. Mes expériences confirment les déductions théoriques de MM. Clarke et Ewans.

J'ai commencé par déterminer la chaleur de formation du bitartrate de potasse.

Pour y arriver, j'ai dissous dans HCl étendu ($1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}$) un mélange à équivalents égaux de tartrate neutre de potasse hydraté et d'acide tartrique, ce qui, vers 10°, a dégagé pour

$C^8H^4(KO)^2O^{10}H^2O^2$ sol. $+ C^8H^6O^{12}$ sol.
$+ HCl$ dissous........................ $-2 \times 3,3$

puis, dans la même quantité d'acide, la quantité corres-

pondante de bitartrate de potasse

$$2C^8H^4(KOHO)O^{10} \text{ sol.} + 5HCl \text{ diss} \ldots \quad -10,3 \times 2$$

Ces deux expériences permettent de calculer la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide tartrique sur le tartrate de potasse sec. On a

$$C^8H^6O^{12} \text{ sol.} + C^8H^4(KO)^2O^{10} \text{ sol.}$$
$$= 2C^8H^4(KOHO)O^{10} \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +2 \times 8,0.$$

On peut en déduire également que

$$C^8H^6O^{12} \text{ sol.} + KOHO \text{ sol.}$$
$$= C^8H^4(KOHO)O^{10} \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ sol.} \ldots \quad +35,1.$$

M. Joannis, en ne tenant pas compte de la solubilité du bitartrate, avait trouvé

$$+34,2.$$

La solubilité du bitartrate introduit un terme correctif d'environ $+0,8$.

La réaction de l'acide tartrique sur le tartrate neutre de potasse dégage donc une quantité de chaleur considérable absolument du même ordre que celle des bisulfates alcalins. On a, en effet,

$$KOSO^3 \text{ sol.} + SO^4H \text{ sol.} = KOHO, 2SO^3 \text{ sol.} \ldots \quad +7^{\text{Cal}},5.$$

Pour mesurer la chaleur de formation de l'émétique de potasse, j'ai employé la même méthode; seulement, au lieu de prendre de l'acide chlorhydrique étendu, qui ne peut convenir ici, je me suis servi d'une solution étendue d'acide fluorhydrique ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$) dont l'emploi est général pour tous les composés de l'antimoine.

J'ai dissous dans cet acide un mélange à équivalents égaux de bitartrate de potasse et d'oxyde d'antimoine; ce qui, vers 12°, a dégagé pour

$$C^8H^4(KOHO)O^{10} \text{ sol.} + SbO^3 \text{ sol.} + nHFl \text{ étendu} \ldots \quad +0^{\text{Cal}},7$$

puis, dans un acide identique de l'émétique sec, ce qui, à la même température, dégage

$$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}\ \text{sol.} + n\,HFl\ \text{étendu}\ldots \quad +2^{Cal},25$$

les poids des diverses substances étant pris de manière à obtenir deux états finals identiques.

On conclut de ces expériences que

$$C^8H^4(KO\,HO)O^{10}\ \text{sol.} + SbO^3\ \text{sol.}$$
$$= HO\ \text{sol.} + C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}\ \text{sol}\ldots \quad -0^{Cal},85$$

La réaction a lieu avec absorption de chaleur, ce qui semble prouver que SbO^3 n'est pas dans l'émétique au même titre que la potasse, malgré les différences que peuvent produire les énergies basiques relatives, car on a

$$C^8H^4(KO\,HO)O^{10}\ \text{sol.} + KO\,HO\ \text{sol.}$$
$$= H^2O^2\ \text{sol.} + C^8H^4(KO)^2O^{10}\ldots \quad +19^{Cal},1.$$

D'ailleurs, nous pouvons remarquer que la substitution de l'oxyde d'antimoine, qu'elle se fasse dans le bitartrate de potasse ou dans l'acide tartrique, se fait avec une absorption de chaleur à peu près égale. On peut en conclure qu'il sature également dans l'émétique une des fonctions alcooliques de l'acide tartrique, et que, par conséquent, l'émétique serait le sel acide de potasse du composé que nous avons appelé le *bitartrate d'antimoine* et qui serait plutôt un acide antimoniotartrique.

J'ai déterminé également la chaleur de dissolution dans l'eau de l'émétique anhydre et de l'émétique hydraté. L'expérience donne, vers 12° :

$$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10} + n\,Aq\ldots\ldots\ldots \quad -5^{Cal},1$$
$$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10} + HO + n\,Aq\ldots \quad -5^{Cal},3$$

On en déduit que

$$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}\ \text{sol.} + HO\ \text{sol.}$$
$$= C^8H^4(KO\,SbO^3)O,HO\ \text{sol}\ldots. \quad -0^{Cal},5$$

L'hydratation de l'émétique se fait avec absorption de chaleur, à partir de l'eau solide. La même circonstance se rencontre dans l'hydratation des butyrates de soude d'après M. Berthelot. Il faut avoir soin, lorsqu'on dessèche l'émétique, de ne pas dépasser 100°; si l'on fait la dessiccation vers 110°-120°, on trouve que l'émétique perd plus de $1^{éq}$ d'eau et cette perte s'indique calorimétriquement avec une très grande netteté, car la chaleur de dissolution varie considérablement.

Si l'on chauffe l'émétique de potasse vers 180°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, il perd $2^{éq}$ d'eau, comme l'avait constaté Dumas. Il se forme un émétique anhydre qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur

$$C^8H^2(KO\,SbO^3)O^8 + n\,Aq \ldots\ldots\ldots \quad +0^{Cal},4.$$

On peut conclure que

$$C^8H^2(KO\,SbO^3)O^8 \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ sol.}$$
$$= C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +4^{Cal},1.$$

J'ai vérifié l'identité de la solution produite avec celle que l'on obtient en dissolvant l'émétique ordinaire dans l'eau. Pour cela, j'ai neutralisé par la potasse cette solution aussitôt produite; j'ai trouvé un dégagement de $+6^{Cal},20$; la solution d'émétique ordinaire donne $+6^{Cal},14$, nombre identique au précédent dans les limites d'erreur.

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'émétique de baryte par deux méthodes différentes.

Dans la première, j'ai dissous, dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($3^{éq} = 1^{lit}$), un mélange à équivalents égaux d'émétique de baryte hydraté et de chlorure de potassium. L'acide chlorhydrique employé était suffisamment concentré pour dissoudre SbO^3, sans précipiter BaCl. (Je n'ai pu employer HFl étendu, car le fluorure de baryum, qui est très peu soluble, se serait par-

tiellement précipité.) On trouve que

$C^8H^4(BaO\,SbO^3)O^{10}, 2HO$ sol.
+ KCl sol. + HCl sol. concentrée.... — $16^{Cal},9$.

en admettant comme valeur en eau du litre de cette solution d'acide chlorhydrique le nombre $0^{Cal},847$.

Puis, dans une solution d'acide chlorhydrique identique, j'ai dissous un mélange d'émétique de potasse anhydre et de chlorure de baryum hydraté BaCl, HO; ces deux substances étant prises en proportions telles que l'état final fût identique au précédent.

L'expérience donne

$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}$ sol. + BaCl, 2HO sol.
+ HCl sol. concentré............... — $16^{Cal},9$,

précisément le même nombre que dans l'expérience précédente. On peut en conclure que la chaleur de formation de l'émétique de baryte au moyen des deux cycles suivants :

Premier cycle.

	Cal
$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + BaOHO sol. = H^2O^2 sol. + $(C^8H^4BaO\,SbO^3)O^{10}$ sol.............	$+x$
H^2O^2 sol. + $C^8H^4(BaO\,SbO^3)O^{10}$ sol. = $C^8H^4(BaO\,SbO^3)O^{10}, 2HO$ sol.................	+ 2,2
KOHO sol. + HCl gaz = KCl sol. + H^2O^2 sol........	+ 49,2
$C^8H^4(SbO^3BaO)O^{10}H^2O^2$ sol. + KCl sol. + HCl sol. concentré....................	— 16,9

Deuxième cycle.

	Cal
$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + KOHO sol. = H^2O^2 sol. + $C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}$ sol.............	+ 34,75
BaOHO sol. + HCl gaz = BaCl2HO sol.............	+ 38,95
$C^8H^4(KO\,SbO^3)O^{10}$ sol. + BaCl2HO sol. + HCl conc.	— 16,9

d'où

$$x = 73,70 - 51,4 = 22,30.$$

On est parti dans les deux cycles du même état initial,

BaOHO sol., KOHO sol., $C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol., HCl gaz,

et HCl sol. concentrée ($3^{éq} = 1^{lit}$), pour arriver au même

état final H^2O^2 sol., et dissolution identique dans la solution concentrée de HCl.

On a donc

$$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10} \text{ sol.} + BaOHO \text{ sol.} = C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10} \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ sol.} \ldots \quad +22^{Cal},30$$

Nous avions trouvé pour

$$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10} + KOHO \text{ sol.} = C^8H^4(KOSbO^3)O^{10} \text{ sol.} + H^2O^2 \text{sol} \ldots \quad +34^{Cal},75$$

quantités qui sont du même ordre de grandeur.

Il aurait été intéressant de rapporter la chaleur de formation de l'émétique de baryte au bitartrate de baryte et à SbO^3, comme nous l'avons fait pour l'émétique de potasse, mais je n'ai pu le faire, le bitartrate de baryte n'étant pas connu.

J'ai vérifié la chaleur de formation de l'émétique de baryte, trouvée plus haut, par une méthode plus simple.

J'ai traité un poids connu d'émétique de baryte hydraté solide par la quantité équivalente de sulfate de potasse dissous,

$$C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}H^2O^2 \text{ sol.} + KSO^4 \text{ diss.} (1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}) = BaSO^4 \text{ précipité} + C^8H^4(KOSbO^3)O^{10} \text{ diss.} \ldots \quad -0^{Cal},1$$

Cette réaction permet de calculer x au moyen des deux cycles suivants :

Premier cycle.

		Cal
$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + $BaOHO$ sol. $= C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol.	+	x
$C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol. $C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}H^2O^2$ sol.	+	2,2
$C^8H^4(SbO^3BaO)O^{10}H^2O^2$ solide + KSO^4 dissous $(1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}})$ $BaSO^4$ préc. + $C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ dis..	−	0,1
$KOHO$ sol. = $KOHO$ diss.	+	12,5
$KOHO$ dissous $(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$ + HSO^4 dissous $(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$ $= KSO^4$ diss.	+	15,7
KSO^4 diss. $(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}})$ = KSO diss. $(1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}})$	−	0,2 [1]

[1] BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 215.

Deuxième cycle.

	Cal
$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + $KOHO$ sol. $= H^2O^2$ sol. $C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ sol.	+ 34,75
$C^8H^2O^2$ sol. $= H^2O^2$ liq.	− 1,4
$BaOHO$ sol. $= BaOHO$ diss.	+ 5,1
HSO^4 diss. + BaO diss. $= BaSO^4$ précipité	+ 18,4
$C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ sol. $= C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ diss.	— 5,1

d'où l'on tire

$$x = +21,6.$$

La méthode précédente avait donné $+ 22^{Cal},3$.

Nous admettrons pour la chaleur de formation de l'émétique de baryte la valeur moyenne $+ 21^{Cal},9$ et nous aurons

$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + $BaOHO$ sol.
$= C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol. .... + 21,9

Dans le calcul des expériences précédentes, j'ai eu besoin de la chaleur d'hydratation de l'émétique de baryte. Cette donnée ne peut s'obtenir directement, l'émétique de baryte étant trop peu soluble ($1^{éq}$ dans 70^{lit} environ, à la température de 15°). J'ai déterminé ce nombre en dissolvant, dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($3^{éq} = 1^{lit}$) de l'émétique de baryte anhydre, ce qui absorbe — $2^{Cal},1$ par équivalent, puis l'émétique hydraté, ce qui absorbe — $5^{Cal},7$. On peut en conclure que

$C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol.
$= C^8H^4(BaOSbO^3)O^{10}H^2O^2$ sol. .... + 2,2

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'émétique d'argent en précipitant une solution d'azotate d'argent par une solution équivalente d'émétique de potasse,

$C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ diss. + $AgOAzO^5$ diss.
$= C^8H^4(AgOSbO^3)O^{10}$ précipité + $KAzO^6$.... $+ 4^{Cal},5$

On en conclut, au moyen des deux cycles suivants :

Premier cycle.

$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + AgOHO sol.	Cal
= $C^8H^4(AgOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol.	+ x
KOHO sol. = KO diss.	+ 12,5
KO diss. + AzO^5 diss. = $KAzO^6$ diss.	+ 13,8

Deuxième cycle.

$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ sol. + KOHO sol.	
= $C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol.	+ 34,75
$C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ sol. = $C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ diss. ..	− 5,1
AgOHO sol. + AzO^5 diss. = $AgAzO^6$ diss.	+ 5,2
$C^8H^4(KOSbO^3)O^{10}$ diss. + $AgAzO^6$ diss.	
= $KAzO^6$ diss. + $C^8H^4(AgOSbO^3)O^{10}$ précipité ...	+ 4,5

d'où

$$x = +13,0$$

et

$C^8H^4(SbO^3HO)O^{10}$ + AgOHO	
= $C^8H^4(AgOSbO^3)O^{10}$ sol. + H^2O^2 sol.	+ 13,0

Cette valeur est obtenue en négligeant la solubilité de l'émétique d'argent qui est très peu considérable (3gr par litre, d'après mes expériences); ce peu de solubilité ne permet pas de mesurer de terme correctif, vu l'équivalent élevé de cet émétique (392gr). En tous cas, la dissolution de cette substance absorbant de la chaleur, la correction apportée ne ferait qu'augmenter la chaleur dégagée dans la réaction d'une fraction de calorie.

En résumé, la réaction

Bitartrate d'antimoine sol. + base hydr. sol. = émétique + eau sol.

dégage

Pour la potasse	34,75
Pour la baryte..................	21,9
Pour l'oxyde d'argent	13,0

et les valeurs obtenues sont tout à fait correspondantes à

celles que l'on obtient pour la réaction

Acide solide + base hydratée solide = sel + eau solide.

Ainsi, avec l'acide sulfurique et l'acide acétique, on a respectivement les valeurs suivantes (¹) :

	KOHO.	BaOHO.	AgOHO.
SO^4H............	40,7	33,0	17,9
$C^4H^4O^4$..........	21,9	18,5	7,6

IV.

L'étude de l'action des acides chlorhydrique et sulfurique de la potasse sur les solutions émétiques va nous fournir également une preuve de ce que l'oxyde d'antimoine ne sature pas dans l'acide tartrique une des fonctions acides.

Lorsqu'on traite une solution d'émétique de potasse par un acide, il se forme un précipité blanc qui était considéré comme étant un sous-sel d'antimoine. Cependant, MM. Clarke et Stallo (²) indiquent que l'émétique traité par la quantité équivalente d'un acide quelconque (l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique) laisse précipiter tout l'antimoine qu'il renferme à l'état d'*hydrate d'oxyde d'antimoine* $SbO^3, 3HO$.

Voulant étudier d'une façon complète l'action des acides sur l'émétique, j'ai étudié les diverses conditions de la réaction et mes analyses m'ont montré :

1° Que tout l'antimoine n'est pas précipité ;

2° Que le produit que l'on obtient n'est pas l'hydrate $SbO^3, 3HO$.

J'ai fait agir sur une solution titrée d'émétique de po-

(¹) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 365.

(²) *Berichte* de la Société chimique de Berlin, t. I, p. 1787.

tasse ($1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}$) une solution titrée d'acide chlorhydrique ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$) à la température de 8°.

Lorsqu'on verse l'acide dans la solution d'émétique, il se forme au bout de quelques instants un précipité blanc qui augmente peu à peu. Au bout de vingt-quatre heures, l'action étant sensiblement terminée, on jette le précipité sur un filtre et on le lave avec une quantité d'eau constante (25^{cc} dans mes expériences) pour opérer dans des conditions aussi comparables que possible et l'on détermine la quantité d'antimoine qui se trouve dans la solution filtrée. Par différence avec la quantité totale d'antimoine contenue dans la liqueur d'émétique, on déduit l'antimoine précipité.

Voici le détail de deux expériences :

Dans un vase de bohême, avec une pipette je fais tomber 50^{cc} d'une solution d'émétique; j'y ajoute ensuite 100^{cc} de HCl ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$) et je laisse reposer. Je décante ensuite la solution claire sur un filtre, puis on lave. On dose l'antimoine total, au moyen du caméléon, dans les eaux de lavage. J'ai trouvé ainsi, dans deux expériences successives, $27^{\text{cc}},5$, $27^{\text{cc}},6$ de permanganate ($1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}$), c'est-à-dire correspondant volume à volume avec la solution d'émétique). Les $\frac{27,5}{50}$ de l'émétique total sont restés en solution, c'est-à-dire qu'il y a eu de précipité

$$\frac{50}{50} - \frac{27,5}{50} = \frac{22,5}{50} = 45,0 \text{ pour } 100;$$

donc, quand on ajoute à $1^{\text{éq}}$ d'émétique dissous ($1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}$) huit fois la quantité d'acide chlorhydrique ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$) nécessaire pour précipiter tout l'antimoine, il ne s'en précipite que 45 pour 100.

Dans deux autres expériences, en prenant 50^{cc} d'émétique et 25^{cc} de HCl, j'ai employé $43^{\text{cc}},2$, $41^{\text{cc}},8$ de permanganate; en moyenne, $42^{\text{cc}},5$, ce qui correspond à

85 pour 100 d'antimoine dans la solution et à 15 pour 100 d'antimoine dans le précipité.

Mes expériences peuvent se résumer dans le Tableau suivant :

1éq de HCl,	agissant sur 1éq d'émétique,	précipite	10,5	de la	quantité	théorique
2éq	»	»	15,0	»	»	»
4éq	»	»	30,0	»	»	»
8éq	»	»	45,0	»	»	»
»	»	»	58,0	»	»	»

Avec l'acide sulfurique, la quantité d'antimoine précipitée est encore plus faible.

1éq de HSO^4,	agissant sur 1éq d'émétique,	précipite	5,0	de la	quantité	théorique
4éq	»	»	18,0	»	»	»

Ces résultats ne s'appliquent que dans les conditions indiquées précédemment, car la composition du précipité varie avec la dilution des liqueurs, les conditions du lavage, la température des solutions réagissantes.

Ainsi, si l'on prend une solution d'émétique très étendue (1éq dans 80lit), que l'on traite par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique, il n'y a plus de précipité.

Pour montrer l'influence de la température, il suffit de chauffer la solution filtrée d'émétique lorsqu'elle a subi l'action de l'acide chlorhydrique : il se forme aussitôt un abondant précipité blanc.

Il reste maintenant à étudier la nature du précipité. L'analyse montre qu'il renferme toujours, quand on emploie HCl, du chlore, de l'acide tartrique, de l'oxyde d'antimoine en proportions variables, suivant les conditions de lavage du précipité.

Lorsqu'à 1éq d'émétique on ajoute 8éq de HCl, on obtient un précipité qui renferme de 80 à 82 pour 100 d'oxyde d'antimoine, suivant les préparations. Si l'on arrête le lavage lorsque le liquide filtré ne renferme plus

sensiblement de chlore, le précipité renferme environ 95 pour 100 de SbO^3, 4 à 5 pour 100 d'acide tartrique, de 0,5 à 1 pour 100 de chlore. D'ailleurs, on n'arrive pas à enlever totalement le chlore et l'acide tartrique quand on n'opère que sur 1^{gr} ou 2^{gr} de précipité; avant d'arriver à ce résultat, tout s'est dissous. On peut, d'ailleurs, montrer autrement la fixation de l'acide tartrique et du chlore sur le précipité.

Prenons 50^{cc} d'émétique ($1^{éq} = 8^{lit}$) et ajoutons-y $12^{cc},5$ de HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$). Laissons déposer le précipité, puis, avec une pipette, prélevons deux essais de 10^{cc} chacun. Prenons, au moyen de la baryte, le titre acide de l'un des essais et la teneur en antimoine de l'autre essai. On trouve toujours une diminution du titre acide, ce qui prouve que soit du chlore, soit de l'acide tartrique reste fixé sur le précipité, et, dans le cas de l'expérience, $1^{éq}$ de HCl pour $1^{éq}$ d'émétique, on trouve que la perte de titre acide est sensiblement égale à celle de l'antimoine.

Ainsi, dans l'expérience citée, les 10^{cc} de la solution devraient exiger

$16^{cc},0$ de BaO ($1^{éq} = 8^{lit}$),
8^{cc} de $KOMn^2O^7$ ($1^{éq} = 4^{lit}$);

et l'expérience donne

$7^{cc},1$ de $KOMnO^7$,
$15^{cc},0$ de BaO.

Ces faits peuvent s'expliquer de la façon suivante :

L'émétique, traité par un acide, donne du KCl et du bitartrate d'antimoine. Ce dernier, qui est décomposable par l'eau, se dédouble en acide tartrique et tartrate basique d'antimoine; ce dernier est lui-même attaqué par l'acide chlorhydrique en formant de l'oxychlorure de Sb^2O^5Cl. En un mot, il s'établit entre les quatre corps : oxyde d'antimoine, potasse, acides chlorhydrique et tar-

trique, un équilibre qui dépend de la température de la dilution ainsi que de l'excès d'acide.

Il y a cependant un autre facteur à faire intervenir, c'est le temps. Le bitartrate que nous avons préparé, et qui semble être un acide *antimonio-tartrique* comme tous les éthers, doit être décomposé par l'eau, et la quantité de substance décomposée varie avec le temps de la réaction.

J'ai indiqué plus haut qu'en laissant au contact 200^{cc} d'eau et $7^{gr},125$ de bitartrate d'antimoine pendant quatre mois, j'ai obtenu des solutions pour lesquelles le rapport de l'acide tartrique à l'oxyde d'antimoine $= \frac{T}{Sb} = 2,28$.

Ces solutions sont d'ailleurs décomposées lorsqu'on ajoute un acide. On peut, et plus rapidement, obtenir de ces solutions en traitant de l'émétique de baryte par la quantité correspondante d'acide sulfurique. Dans les premiers instants, presque tout le bitartrate d'antimoine reste dissous, puis une partie se décompose, et, au bout de quelques minutes, si l'on filtre la solution, elle ne précipite plus que lentement. Au bout d'un temps très long, on aurait la même composition limite pour la solution.

L'action de la potasse sur les solutions d'émétique est, au contraire, plus simple. En opérant comme pour l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en employant de l'émétique dissous ($1^{éq} = 8^{lit}$) et de la potasse dissoute ($1^{éq} = 8^{lit}$), j'ai trouvé que

$\frac{1}{4}$ d'éq. de KO,	agissant sur $1^{éq}$ d'émétique,	préc.	23,0	p. 100	de la quantité	théor.
$\frac{1}{2}$ éq.	»	»	31,5	»	»	»
$\frac{4}{5}$ d'éq.	»	»	66,0	»	»	»
$1^{éq}$	»	»	87,0	»	»	»
$2^{éq}$	»	»	96,0	»	»	»
$4^{éq}$	»	»	55,0	»	»	»
$8^{éq}$	»	»	19,0	»	»	»
$16^{éq}$	»	»	0 [1]	»	»	»

(1) Il n'y a pas de précipité.

Dans ce cas, l'analyse montre que le précipité est de l'oxyde d'antimoine anhydre et pur. En effet, le précipité que l'on obtient dans le cas de 2éq de KO sur 1éq d'émétique contient 82,81 pour 100 de Sb; la théorie exige pour SbO^3 83,33.

La réaction s'explique de la manière suivante :

La potasse agissant sur l'émétique donne du tartrate neutre de potasse et de l'oxyde d'antimoine anhydre; ce dernier se combine partiellement à l'excès de potasse pour donner de l'antimonite de potasse qui reste dissous.

SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE A L'ÉTAT GAZEUX ET A L'ÉTAT LIQUIDE DANS DIVERSES CONDITIONS DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION [1];

PAR FEU THOMAS ANDREWS.

Communiqué par le Professeur STOKES.

(*Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. 178, année 1887, p. 45 à 56. Reçu le 7 février, lu le 18 mars 1886.)

TRADUIT PAR M. CHARLES BAYE.

Suivant Dalton, les molécules d'un gaz ne possèdent aucun pouvoir d'attraction ou de répulsion pour les molé-

(1) Le manuscrit de ce Mémoire a été trouvé dans les papiers de l'auteur par le professeur Tait. Les précédents Mémoires sur le même sujet ayant été publiés dans les *Philosophical Transactions*, le professeur Tait a pensé que ce manuscrit devait être présenté à la Société royale. Suivant toute apparence, ce travail est complet, quoique très probablement il fût destiné à être mis au net, du moins en partie, avant d'être présenté. Il ne portait pas de titre, mais on lui en a donné un d'après un brouillon antérieur. Ce titre montre que ce Mémoire devait avoir été écrit depuis un grand nombre d'années, pendant que le Dr Andrews

cules d'un autre gaz; en conséquence, si l'on mélange m volumes d'un gaz A avec n volumes d'un gaz B, chacun de ces gaz occupera $m + n$ volumes. Dans un semblable mélange, la densité de A sera $\frac{m}{m+n}$, et celle de B sera $\frac{n}{m+n}$, chaque molécule d'un semblable mélange gazeux ne supportant que la pression des molécules du gaz de même nature qu'elle. « Il est à peine nécessaire, fait remarquer Dalton, d'insister sur l'application que l'on peut faire de cette hypothèse à la solution de toutes les difficultés relatives à la constitution des mélanges gazeux qui ne donnent lieu à aucune combinaison chimique. Ces difficultés, en effet, disparaissent dès que nous admettons cette hypothèse. Dès lors, les diverses atmosphères qui composent l'atmosphère peuvent se trouver ensemble en formant un mélange aussi intime que possible, et sans la moindre pression réciproque, malgré la différence des densités. L'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'acide carbonique, la vapeur d'eau et probablement plusieurs autres fluides élastiques peuvent coexister, sous toute pression et à toute température, sans que leur densité ait une influence quelconque sur le système et sans exercer aucune pression les uns sur les autres, chacun d'eux, quelque paradoxal que ceci puisse paraître, occupant la totalité de l'espace alloué à eux tous (¹). »

Conformément à cette loi, Gay-Lussac a trouvé que les vapeurs de l'alcool et de l'eau se mélangent comme deux gaz qui n'ont aucune action l'un sur l'autre. La densité

était encore attaché au Queen's College (Collège de la Reine), à Belfast; car le Dr Andrews, plusieurs années avant sa mort, était déjà dans un état de santé qui l'empêchait de continuer ses travaux scientifiques et même de préparer la publication d'un résumé des résultats qu'il avait obtenus au cours de ses recherches. Dans l'exécution, il ne s'était sans doute point départi de l'exactitude consciencieuse qui caractérisait tous ses travaux.

(¹) *Manchester Phil. Soc. Mem.*, t. V, p. 543; 1802.

des vapeurs mélangées s'accorde exactement avec la densité calculée d'après la loi de Dalton [1].

En 1836, Magnus a publié un remarquable Mémoire sur le même sujet. Il a trouvé que, si l'on introduit dans un tube barométrique deux liquides qui ne se mélangent pas l'un avec l'autre, la tension des vapeurs mélangées, à toute température, est égale à la somme des tensions des vapeurs des deux liquides. Mais il a découvert que, quand les liquides ont la propriété de se mélanger l'un avec l'autre, la manière dont se comportent leurs vapeurs est absolument différente. La tension des vapeurs mélangées n'est plus égale à la somme des tensions de ces vapeurs. A première vue, cette assertion paraît contredire, en réalité, les expériences de Gay-Lussac; mais les conditions dans lesquelles les deux éminents physiciens ont fait leurs observations sont absolument différentes, Magnus lui-même le fait remarquer. Dans les expériences de Gay-Lussac, les liquides mélangés se convertissent entièrement en vapeur et, par conséquent, les vapeurs mélangées qui se forment ne sont en contact avec aucun liquide, tandis que, dans celles de Magnus, un excédent des liquides mélangés était toujours présent et en contact avec la vapeur [2].

Depuis cette époque, le même sujet a été étudié avec grand soin par Regnault dans son vaste travail sur la force élastique des vapeurs. Ses expériences ont été faites d'après une méthode semblable à celle suivie par Magnus, mais elles embrassent un plus grand nombre de corps, et il donne les résultats avec plus de détails. Les conclusions auxquelles Regnault est arrivé sont les mêmes que celles déjà énoncées par Magnus, savoir : que deux li-

---

(1) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 314; 1815. BIOT, *Traité de Physique*, t. I, p. 298, dans lequel les expériences de Gay-Lussac sont décrites pour la première fois.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XXXVIII, p. 488; 1836

quides volatils, qui ne peuvent pas se dissoudre réciproquement, donnent une tension de vapeur égale à la somme des tensions que les mêmes liquides donnent séparément; mais que deux liquides volatils, qui peuvent se dissoudre réciproquement, donnent une vapeur complexe dont la tension est toujours inférieure à la somme des tensions des vapeurs des deux liquides, et souvent moindre que la tension de la vapeur du liquide le plus volatil seul [1].

Le cas de la force élastique, ou tension d'un mélange de gaz et de vapeur, a été aussi étudié par Regnault. Dans ses premières recherches à ce sujet, il avait trouvé que la force élastique de la vapeur d'eau, au point de saturation, en présence de l'air ou de l'azote, était toujours un peu plus faible que sa force élastique dans le vide. Toutefois, la différence était petite; rarement elle excédait $\frac{1}{50}$ de la tension totale, et, dans ses premières expériences, Regnault inclinait à l'attribuer à quelque erreur persistante de ses procédés [2]. Dans ses dernières recherches, il revint sur le même sujet et, afin d'aider à la solution de la question, il fit un grand nombre de déterminations directes de la densité de la vapeur d'eau entre les limites des températures auxquelles il avait expérimenté autrefois. D'autre part, il étendit ses expériences aux mélanges d'air avec les vapeurs d'autres liquides, plus volatils que l'eau. Les résultats qu'il obtint étaient d'accord avec la loi de Dalton, pourvu que le gaz mélangé et la vapeur fussent comprimés au point de donner un abondant dépôt de liquide et que les observations fussent faites aussitôt après qu'on avait exercé la compression. Quant aux légères dérogations à la loi, dans d'autres conditions d'expériences, Regnault les attribue à l'affinité hygroscopique des parois du récipient, laquelle condense une portion de

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 722 et 729; 1862.
(2) *Annales de Chimie*, t. XV, p. 137; 1845.

la vapeur et en abaisse la tension au-dessous de celle due à la saturation. Comme résultat de toutes ses observations, Regnault conclut que la loi de Dalton peut être considérée comme théoriquement exacte, quand il s'agit de mélanges de gaz et de vapeurs, et qu'il est probable qu'elle se confirmerait expérimentalement, d'une façon rigoureuse, dans tous les cas, si le mélange de gaz et de vapeur pouvait être contenu dans un vase dont les parois seraient constituées par le liquide volatil lui-même ([1]).

Les seules expériences que je connaisse concernant les effets de la pression sur les mélanges des gaz ordinaires sont les quelques expériences signalées par Regnault sur les mélanges d'air atmosphérique et d'acide carbonique, ainsi que sur les mélanges d'hydrogène et d'acide sulfureux. Les limites de pression entre lesquelles les expériences ont été faites comprenaient depuis $\frac{2}{3}$ d'atmosphère jusqu'à 2^{atm}, et les résultats ont indiqué que, entre ces limites, la compressibilité du mélange est intermédiaire entre la compressibilité que présenterait l'un des gaz, s'il était seul, et celle que présenterait l'autre gaz, s'il était seul également, pour les mêmes variations de pression ([2]).

Le résultat de ces recherches expérimentales vient confirmer, sauf une seule exception, la loi de Dalton pour tous les cas de mélanges de gaz ou de vapeurs, ou du moins de gaz et de vapeurs n'ayant aucune action chimique l'un sur l'autre. L'exception se rapporte à ce qui se passe lorsqu'il s'agit d'un mélange de vapeurs fournies par des liquides solubles l'un dans l'autre, en présence de ces liquides mélangés ou dissous. La loi de Dalton, telle qu'elle a été énoncée dans le principe, est évidemment inapplicable aux cas de ce genre, puisque les affinités chimiques viennent jouer un rôle qui trouble le résultat. La

---

([1]) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 680 à 696; 1862.
([2]) *Ibid.*, p. 258.

diminution de volume et le dégagement de chaleur qui se produisent quand on mélange de l'alcool et de l'eau à l'état liquide prouvent, comme Gay-Lussac l'a fait remarquer il y a longtemps, qu'il existe entre ces deux liquides une affinité bien marquée, donnant lieu à la formation d'une combinaison chimique, et que la tension observée est, en réalité, la tension de cette combinaison.

Il ne faudrait cependant pas se hâter de conclure que la loi de Dalton ait été absolument établie par l'expérience; cette conclusion serait d'autant plus prématurée que, dans aucune des recherches que j'ai rappelées, la pression n'a été portée au delà de 2^{atm}. Comme l'appareil que j'ai décrit dans mes précédentes Communications était parfaitement approprié à ces investigations, j'ai étudié avec soin comment se comportait un mélange d'azote et d'acide carbonique dans des conditions variées de pression et de température.

J'ai hasardé autrefois une définition d'après laquelle une vapeur n'est autre qu'un gaz se trouvant à une température quelconque au-dessous de son point critique, c'est-à-dire à une température pour laquelle il peut être amené à l'état liquide par l'application d'une pression extérieure; d'après cette définition, l'acide carbonique est une vapeur, aux températures inférieures à 31°C., et aux températures plus élevées c'est un gaz proprement dit.

En conséquence, les propriétés d'un mélange d'azote et d'acide carbonique ont été examinées, et à des températures supérieures au point critique de l'acide carbonique pur, et à des températures inférieures.

Le mélange gazeux, desséché avec soin, a été introduit dans le tube où il devait subir la compression; j'ai placé ce tube sur un bain de mercure et j'ai analysé le mélange. Après avoir fait toutes les réductions, j'ai trouvé qu'il était formé de

$$3^{vol} \text{ de } CO^2 \text{ et de } 4^{vol},05 \text{ de } N.$$

Dès lors, j'ai soumis le mélange, de jour en jour, pendant plusieurs mois, à des pressions variant entre 40^{atm} et 300^{atm} ; puis, à la suite de cette longue série d'expériences que je vais décrire, j'ai analysé à nouveau le mélange contenu dans le tube et j'ai trouvé le résultat suivant :

3^{vol} de CO^2 et $4^{vol},02$ de N.

Dans les Tableaux suivants, p est la pression indiquée par un manomètre à hydrogène, t la température du manomètre, ε la fraction représentant le rapport du volume du mélange après compression au volume de ce même mélange à la température t' et à la pression d'une atmosphère ; t' est la température des gaz mélangés ; θ est le volume que 1^{vol} du mélange mesuré à 0 C. et 760^{mm} occuperait à la température à laquelle l'observation a été faite et sous la pression indiquée par le manomètre à hydrogène.

TABLEAU I.

Compressibilité de 3^{vol} de $CO^2 + 4^{vol}$ de N à 2°,2.

p.	t.	ε.	t'.	θ.
42,05	7,30	$\frac{1}{47,18}$	2,32	0,02138
48,68	7,30	$\frac{1}{55,90}$	2,34	0,01805
51,64	7,22	$\frac{1}{59,97}$	2,08	0,01681
54,73	7,26	$\frac{1}{64,05}$	2,38	0,01575
58,43	7,21	$\frac{1}{69,28}$	2,06	0,01455
62,63	7,21	$\frac{1}{75,43}$	2,10	0,01338
67,20	7,20	$\frac{1}{82,04}$	2,16	0,01229
79,47	7,18	$\frac{1}{101,0}$	2,21	0,00998

p.	s.	ε.	t'.	θ.
87,73	7,17	$\frac{1}{114,4}$	2,21	0,00881
97,21	7,17	$\frac{1}{130,7}$	2,17	0,00772
108,60	7,17	$\frac{1}{151,0}$	2,21	0,00668
123,40	7,17	$\frac{1}{177,6}$	2,25	0,00568

(Dans le Tableau suivant, le dénominateur de ε pour la seconde ligne est donné par les deux manuscrits comme étant 49,06 ; il doit y avoir là une erreur de copie. 46,09 correspond à θ.)

TABLEAU II.

Compressibilité de 3^{vol} de CO^2 et 4^{vol} de N à 7°,5.

p.	t.	ε.	t'.	θ.
39,68	7,47	$\frac{1}{43,74}$	7,50	0,02350
41,56	7,48	$\frac{1}{46,09}$	7,50	0,02231
43,66	7,42	$\frac{1}{48,75}$	7,50	0,02109
46,00	7,46	$\frac{1}{51,67}$	7,53	0,01987
51,48	7,48	$\frac{1}{58,95}$	7,51	0,01744
54,75	7,42	$\frac{1}{63,24}$	7,59	0,01625
58,24	7,54	$\frac{1}{68,00}$	7,50	0,01512
62,46	7,50	$\frac{1}{73,90}$	7,50	0,01391
67,07	7,48	$\frac{1}{80,69}$	7,50	0,01274
73,00	7,59	$\frac{1}{89,47}$	7,50	0,01149
79,22	7,65	$\frac{1}{99,18}$	7,51	0,01054

p.	t.	ε.	t'.	θ.
87,20	7,55	$\frac{1}{111,0}$	7,50	0,00926
96,50	7,80	$\frac{1}{126,9}$	7,08	0,00808
108,70	7,54	$\frac{1}{148,8}$	7,48	0,00691
144,00	7,58	$\frac{1}{207,5}$	7,54	0,00495
166,40	7,79	$\frac{1}{243,5}$	7,50	0,00422
173,40	7,63	$\frac{1}{254,7}$	7,49	0,00404
215,70	7,67	$\frac{1}{309,9}$	7,50	0,00332
283,90	7,58	$\frac{1}{377,9}$	7,49	0,00272

TABLEAU III.

Compressibilité de 3^vol de CO^2 et 4^vol de N à 31°,3.

p.	t.	ε.	t'.	θ.
42,26	11,61	$\frac{1}{45,60}$	31,35	0,02445
49,43	11,94	$\frac{1}{54,30}$	31,31	0,02055
55,82	11,86	$\frac{1}{62,13}$	31,21	0,01795
63,87	12,38	$\frac{1}{72,35}$	31,40	0,01542
72,34	12,38	$\frac{1}{83,40}$	31,14	0,01337
89,26	12,38	$\frac{1}{106,6}$	31,06	0,01045
110,00	11,96	$\frac{1}{136,7}$	31,36	0,00816
145,60	11,63	$\frac{1}{190,2}$	31,35	0,00586
221,70	11,70	$\frac{1}{295,9}$	31,30	0,00377

Tableau IV.

Compressibilité de 3^{vol} de CO^2 et 4^{vol} de N à 48°,4.

p.	t.	ε.	t'.	θ.
41,90	8,39	$\frac{1}{44,66}$	48,22	0,02635
48,80	8,42	$\frac{1}{52,59}$	48,11	0,02239
55,86	12,06	$\frac{1}{61,10}$	48,48	0,01929
64,18	12,08	$\frac{1}{70,92}$	48,43	0,01662
72,54	12,18	$\frac{1}{81,56}$	48,66	0,01448
110,50	12,36	$\frac{1}{131,4}$	48,38	0,00896
147,10	12,36	$\frac{1}{182,3}$	48,49	0,00646
223,60	12,40	$\frac{1}{276,5}$	48,47	0,00430

Dans aucune de ces expériences il ne s'est formé l'acide carbonique liquide, quoique, dans la première série, les expériences aient été faites à une température de 29° au-dessous du point critique de l'acide carbonique pur. Les résultats des expériences qui précèdent sont représentés graphiquement dans la figure ci-contre; les courbes pour les différentes températures présentent une remarquable similitude de formes, et elles n'accusent en aucun point une sensible différence de caractère pour les températures au-dessus et au-dessous de 31°.

Si nous admettons comme vraie la loi de Dalton, et comme vraie aussi la loi de Boyle dans le cas de l'azote pour les pressions employées, les courbes suivantes représentent les changements de volume de l'acide carbonique dans le mélange aux pressions et aux températures indiquées. (*Voir* la *fig.* 2, qui reproduit un dessin provisoire du manuscrit.)

Je me suis efforcé de déterminer approximativement la

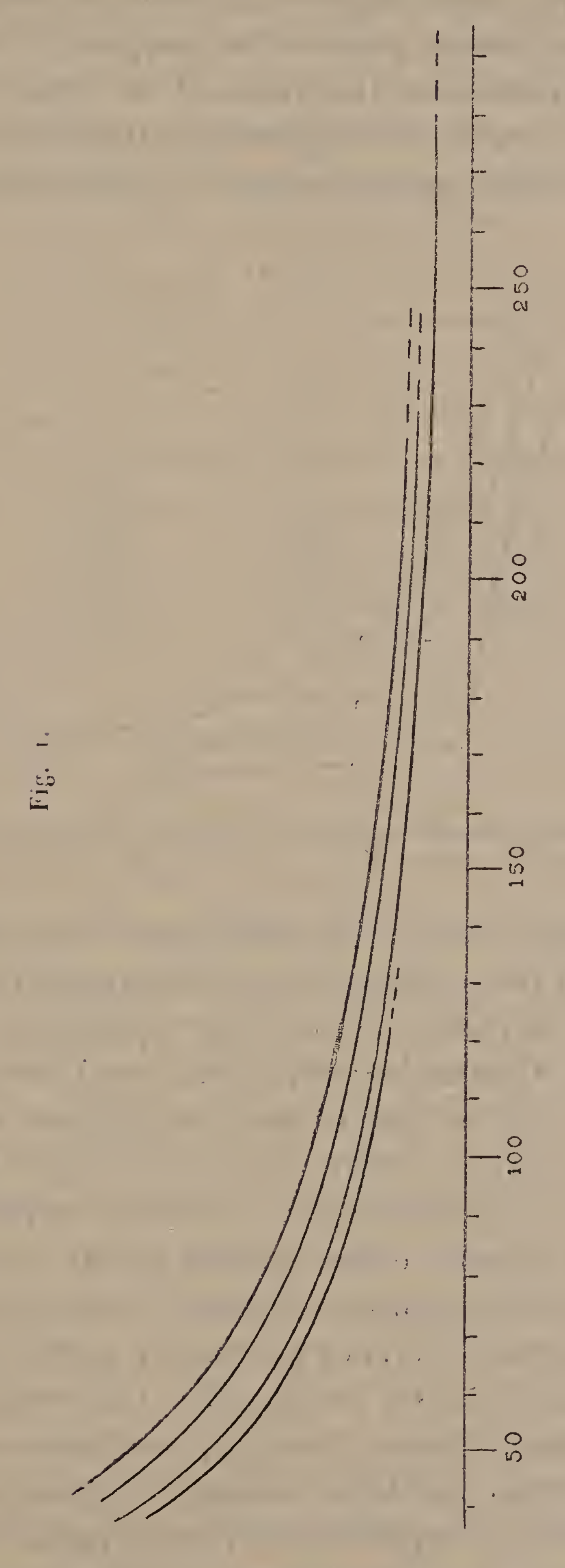
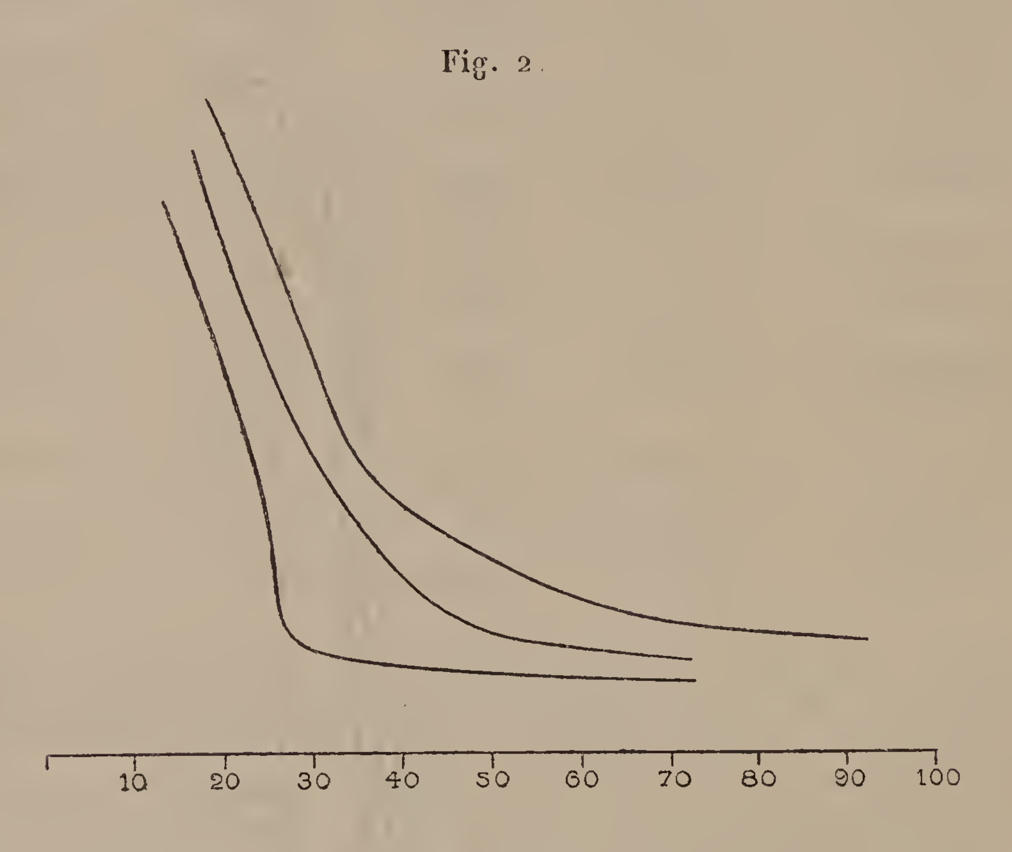


Fig. 1.

forme de la courbe de l'acide carbonique dans ce mélange;

pour cela, j'ai admis que l'azote, en se contractant, obéit à la loi de Boyle, attendu que cette hypothèse me paraissait suffisamment exacte pour le but auquel je visais. Les courbes ainsi obtenues indiquent, il est vrai, que l'acide carbonique, aux deux températures inférieures, tend à prendre le volume qui correspond à l'état liquide; cepen-

Fig. 2.



dant elles sont tout à fait différentes des courbes relatives à ce gaz non mélangé. Il est évident, par conséquent, que la loi de Dalton cesse d'être applicable dans ces expériences. Comme les autres lois sur l'état gazeux de la matière, elle ne paraît être strictement vraie qu'à l'état gazeux parfait (idéal). On n'a donc plus lieu d'être surpris de ce que, dans les premières expériences de Regnault, la vapeur d'eau, suivant qu'elle était seule ou mélangée d'air, présentait une force élastique légèrement différente; cette différence provenait, suivant toute probabilité, non de causes accidentelles ou étrangères, mais de ce que la loi de Dalton n'est qu'approximativement vraie dans le cas d'un semblable mélange de gaz et de vapeur.

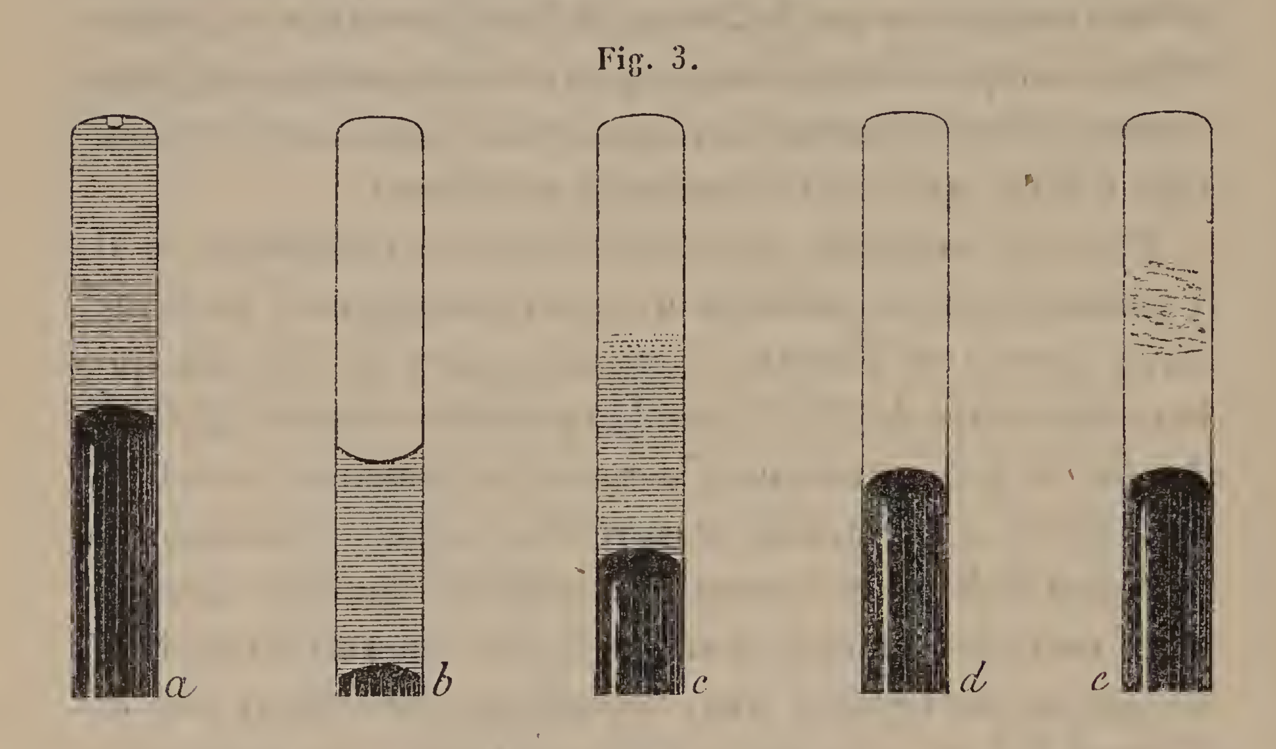
Dans toutes ces expériences, il n'y a jamais eu production de liquide; il en résulte que l'addition d'acide carbo-

nique à un gaz permanent tel que l'azote a pour effet d'abaisser le point critique ou la température critique. On devra se rappeler que, pour l'acide carbonique pur, la température critique est de 30°, 9. Afin d'examiner le phénomène avec plus de précision, j'ai pris des mélanges d'acide carbonique et d'azote, contenant une plus petite proportion d'azote que dans le mélange précédent.

Pour un mélange de $6^{vol},2$ d'acide carbonique et de 1 volume d'azote, mélange qui, par conséquent, contenait 13,9 pour 100 d'azote, il n'est apparu de liquide qu'à la température de 3°, 5, quand la pression a atteint $48^{atm},3$. Au fur et à mesure que j'ai accru la pression, le volume du liquide a augmenté, et après chaque accroissement de pression le liquide a continué pendant quelque temps à augmenter lentement. Ainsi, à 82^{atm}, les volumes relatifs de gaz et de liquide dans le mélange précédent ont été d'abord 8,5 et 5,8; mais, l'appareil ayant été abandonné à lui-même, il s'est produit une petite augmentation dans le volume du liquide. La pression ayant été poussée jusqu'à 102^{atm}, le volume du gaz, qui était d'abord de 1,7, a diminué graduellement jusqu'à ce qu'il se fût réduit à un globule minuscule, qui lui-même finit par disparaître complètement, l'azote se dissolvant dans l'acide carbonique liquide. Ce sont là les phénomènes ordinaires de la dissolution d'un gaz dans un liquide : le gaz conserve la forme d'un petit globule, comme on le voit dans la *fig.* 3, *a*, jusqu'à ce qu'il ait fini par disparaître. Mais j'ai recommencé l'expérience à une température plus élevée, et les phénomènes qui se sont produits ont été tout différents. La température étant maintenue stationnaire, l'acide carbonique liquide s'est présenté d'abord avec sa surface concave habituelle. J'ai augmenté la pression; le volume de l'acide carbonique liquide a augmenté constamment, pendant quelque temps, sans notable changement d'aspect (*fig.* 3, *b*). J'ai continué d'augmenter la pression; la

surface de séparation s'est présentée de profil sous forme d'une ligne mince sans courbure (*fig.* 3, *c*). J'ai continué encore d'augmenter la pression; la surface de sé-

Fig. 3.



paration a fini par disparaître, toute la masse prenant l'état homogène (*fig.* 3, *d*).

La position que la surface de séparation occupait dans le tube, avant de disparaître, dépendait de la température à laquelle l'observation était faite. A 14° le liquide remplissait environ les deux tiers de l'espace total, au moment même où la surface de séparation allait s'effacer.

Il est difficile de déterminer avec précision la pression exacte à laquelle, pour une température donnée, la dernière trace de surface de séparation disparaît; mais on peut trouver un point de repère : après avoir fait disparaître complètement la surface par la pression, on diminue cette pression jusqu'à ce que l'on voie apparaître une sorte de nuage; la surface liquide reparaît immédiatement et très nettement (*fig.* 3, *e*). L'apparence du nuage est remarquable. Il occupe plusieurs millimètres dans le tube, et quand il s'affaisse on voit apparaître la surface plane de séparation, non pas dans le milieu de

l'espace occupé précédemment par le nuage, mais au tiers environ à partir de l'extrémité inférieure de cet espace.

Pour un mélange composé de 1 volume d'azote et de $3^{vol},43$ d'acide carbonique, ou contenant 22,5 pour 100 d'azote, j'ai trouvé que le point critique de température était de 14° et que la pression correspondante était de 98^{atm}. J'ai déterminé ce point en abaissant graduellement la température jusqu'au moment précis où il fut possible d'obtenir une petite trace de liquide au moyen de la pression. Avec ce mélange j'ai fait un grand nombre d'expériences à des températures plus basses que le point critique (14°), afin de déterminer les pressions auxquelles, pour la même température, le liquide commence à apparaître pour disparaître ensuite. Comme il était difficile de déterminer ce dernier point directement avec précision, j'ai trouvé qu'il était préférable de commencer par faire disparaître complètement le liquide, et de finir par diminuer la pression jusqu'à ce que le nuage se produisît. Par ce moyen, j'ai obtenu des résultats précis et concordants.

A la température de 6°,3, le liquide n'apparut que quand la pression atteignit $68^{atm},7$; ensuite il disparut sous l'influence de la pression, et il reparut à $113^{atm},2$.

A 9°,9, le liquide apparut à une pression de $77^{atm},6$, et, après s'être évanoui sous l'influence de la pression, il reparut à $107^{atm},8$.

A 13°,2, le liquide apparut à $91^{atm},6$, et, après s'être dissipé sous l'influence de la pression, il reparut à $103^{atm},2$.

Il est évident que, au voisinage du point critique, les pressions auxquelles le liquide commence à apparaître et celles auxquelles il reparaît, après s'être évanoui, finiront presque par coïncider. Pour le mélange en expérience, cette pression, je l'ai déjà dit, était de 98^{atm}. En prenant

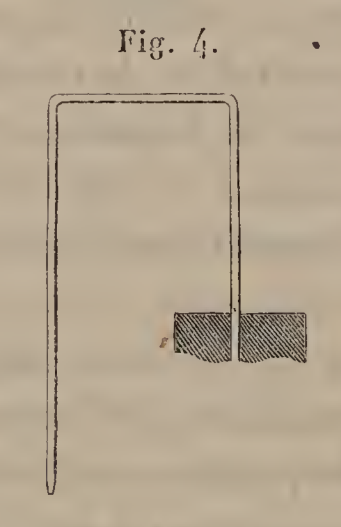
la moyenne des pressions auxquelles le liquide apparaît et reparaît après s'être dissipé aux températures supérieures, nous trouvons les résultats suivants :

°	atm
6,3	90,9
9,9	92,7
13,1	94,4
14,0	98,0

Ces derniers nombres indiquent la température et la pression pour l'état critique du mélange.

Au cours de ces expériences, j'ai jugé convenable de modifier la forme de l'appareil en recourbant le tube à acide carbonique, comme le montre la *fig.* 4, avant de l'adapter dans l'appareil. Lorsque je comprimais le mé-

Fig. 4.



lange jusqu'au-dessous du point critique, l'acide carbonique liquide s'accumulait à la partie inférieure du tube, bien qu'une partie du liquide eût commencé par se former au contact du mercure. Mais cette dernière partie ne tardait pas à tomber, et la totalité du liquide se rassemblait au fond du tube.

Longtemps, ces résultats contradictoires m'ont rendu perplexe, l'acide carbonique se liquéfiant quelquefois sous pression à des températures supérieures à 20° et, d'autres fois, refusant de se liquéfier à des températures

de quelques degrés au-dessous de ce point. Après nombre d'essais, je parvins à reconnaître la cause de ces irrégularités : c'est que le liquide se séparait en deux parties, l'une riche, l'autre pauvre en acide carbonique, lorsque, après liquéfaction, on diminuait la pression de manière à faire prendre l'état gazeux au mélange tout entier.

Dans ce cas, l'extrémité inférieure du tube, laquelle avait été auparavant occupée par le liquide, contenait un fort excès d'acide carbonique, surtout lorsque, préalablement, j'avais soumis le tube à une température de —10°, de manière à liquéfier la presque totalité de l'acide carbonique contenu dans le mélange. En réduisant la pression de manière à ramener l'acide carbonique à l'état gazeux et en élevant la température à 26°, j'ai réussi à liquéfier l'acide carbonique en n'employant que la pression, à cette température, pourvu que l'expérience fût effectuée sans perte de temps. Mais lorsque je laissais le mélange, pendant quelque temps, à l'état gazeux, il se produisait peu à peu une diffusion, et la température à laquelle la liquéfaction était possible éprouvait une réduction correspondante. La diffusion n'était complète qu'au bout de quelques heures; mais, dès lors, il ne se produisait plus de liquide par l'application de la pression, avant que la température eût été ramenée à 14°. Le vrai point critique de ce mélange était, par conséquent, juste au-dessous de 14°, et quand il y avait eu formation de liquide par pression, à des températures plus élevées, elle provenait de ce que l'acide carbonique gazeux se trouvait en excès à l'extrémité inférieure du tube.

J'ai eu recours à ce mode de séparation de l'azote et de l'acide carbonique constituant un mélange pour m'assurer s'il se produit un changement de volume lors de la diffusion de ces gaz sous de fortes pressions et rechercher quel est ce changement. A cet effet, je laissais les gaz, pendant environ vingt heures, sous la même pression que celle à

laquelle les observations devaient être faites. Ensuite je lisais avec beaucoup de soin le volume du mélange, à une température et à une pression déterminées. Puis, pour liquéfier l'acide carbonique, je soumettais à une forte pression, à la température de — 12°, les gaz mélangés. Je les ramenais à la pression et à la température primitives et je lisais le volume. Je constatais toujours qu'il avait augmenté d'environ un soixantième. Je laissais reposer le système, en ayant soin de le maintenir constamment à la même température et à la même pression ; pendant ce temps, les gaz se diffusaient lentement l'un dans l'autre et la dilatation résultant de cette diffusion les ramenait peu à peu à leur volume primitif.

Au bout d'une heure et demie le mélange avait recouvré $\frac{4}{5}$ de la première contraction. D'autre part, quand j'avais commencé par appliquer une forte pression à des températures auxquelles il ne se produisait pas de liquéfaction, et quand ensuite je ramenais la pression et la température primitives, le volume du mélange ne présentait aucun changement.

Voici les détails de trois séries d'observations :

Après diffusion complète, ayant exigé un grand nombre d'heures, à 8°, 5, et sous une pression de $46^{atm},4$, le volume des gaz mélangés était de 162,2. Après liquéfaction de l'acide carbonique au moyen d'une forte pression à — 12°, j'ai ramené la température à 8°, 5 et la pression à $46^{atm},4$; le volume des gaz mélangés s'est trouvé réduit à 159,5 ; il s'était donc produit une contraction par suite de la séparation des gaz diffusés, et cette contraction était de $2^{vol},7$. Au bout d'une heure et demie, la diffusion s'est reproduite en partie et le volume a augmenté jusqu'à 161,5.

A 16° et sous une pression de $47^{atm},9$, le volume du mélange était de 164,6 ; après liquéfaction de l'acide carbonique et rétablissement de la température et de la pression primitives, le volume a été de 161,9 ; la contrac-

tion a donc été de $2^{vol},7$. Au bout d'une heure et demie, le volume était remonté à 164,1.

Dans des expériences analogues, à 20° et sous une pression de $46^{atm},4$, le volume s'est réduit de 175,8 à 173,5, après séparation des gaz.

On voit donc que, quand l'acide carbonique et l'azote se diffusent l'un dans l'autre sous de fortes pressions, il se produit une augmentation de volume; et que, d'autre part, quand ils se séparent l'un de l'autre, il se produit une diminution de volume. Sans doute, aux pressions ordinaires, le volume varie aussi, mais cette variation est probablement si faible qu'il doit être difficile de la constater. Le résultat que je viens de décrire est l'opposé de ce qui arrive ordinairement quand deux liquides se diffusent l'un dans l'autre, mais il est d'accord avec ce que l'on pouvait prévoir dans le cas de la diffusion de deux corps tels que l'acide carbonique et l'azote, qui ont une compressibilité inégale et qui ne se combinent pas l'un avec l'autre.

Voici les conclusions générales qui résultent de ces expériences :

1. La loi des mélanges gazeux, telle que Dalton l'a énoncée, est grandement en défaut dans le cas de mélanges d'azote et d'acide carbonique, soumis à de fortes pressions, et il est probable qu'elle n'est strictement vraie que quand elle concerne des mélanges de gaz à ce que l'on appelle l'*état parfait*.

2. Le point critique de température est abaissé par l'adjonction d'un gaz permanent.

3. Quand le gaz acide carbonique et l'azote se diffusent l'un dans l'autre sous de fortes pressions, le volume du mélange augmente.

4. Dans un mélange d'acide carbonique liquide et d'azote à des températures légèrement inférieures au point critique, la surface liquide perd sa courbure et se dissipe par l'emploi de la pression seule; mais, à des températures

plus basses, l'azote est absorbé comme à l'ordinaire, et la courbure de la surface liquide continue de subsister aussi longtemps que reste visible une partie du gaz, si petite qu'elle soit.

L'ARSENIC MÉTALLIQUE CONNU PAR LES ANCIENS;

Par M. BERTHELOT.

Les composés de l'arsenic et leurs transformations ont été connus dès l'antiquité; ils jouèrent un rôle important parmi les pratiques de l'Alchimie. Les sulfures d'arsenic, en effet, existent dans la nature; ils étaient désignés, l'un, le réalgar, sous le nom de *sandaraque;* l'autre, l'orpiment, sous le nom d'*arsenic,* nom transporté par les modernes au corps simple proprement dit. Divers arsénio-sulfures métalliques sont aussi signalés clairement. On savait dès lors changer les sulfures d'arsenic en acide arsénieux par des grillages ménagés, précédés par l'action de divers réactifs (vinaigre, sel, etc.), ainsi que le montre une description détaillée d'Olympiodore, auteur du ve siècle (1).

En voici le résumé : « L'arsenic (sulfuré) est une espèce de soufre qui se volatilise promptement.... Prenant de l'arsenic lamelleux couleur d'or, 14 onces, tu le coupes en morceaux, tu le porphyrises...; puis tu fais tremper dans du vinaigre (2), pendant 2 ou 3 jours et autant de nuits, la matière renfermée dans un vase de verre à col étroit, afin qu'elle ne se dissipe pas...; ensuite décante et

---

(1) *Voir* ma *Collection des Alchimistes grecs,* traduction, p. 82; 1887.

(2) Vinaigre signifiait toute liqueur douée d'activité chimique, ou spécialement acide.

lave avec de l'eau pure, jusqu'à ce que l'odeur du vinaigre ait disparu.... Laisse la masse se dessécher et se contracter à l'air; mélange et broie avec 5 onces de sel de Cappadoce »....

(On opère ensuite dans un vase de verre luté, vase imaginé par Africanus, auteur du IIIe siècle, et muni d'un double couvercle luté), « afin que l'arsenic brûlé ne se dissipe pas. Fais-le donc brûler à plusieurs reprises et pulvérise-le jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. On obtient ainsi de l'alun blanc et compact. »

On voit que l'acide arsénieux est désigné dans ce passage sous le nom d'*alun;* ailleurs, il est appelé *céruse,* nom qui répond aux apparences physiques. Mais la description précédente ne laisse aucun doute sur sa nature.

En faisant réagir soit l'acide arsénieux, soit les sulfures d'arsenic sur les métaux purs ou alliés, par fusion dans un creuset, ou par évaporation dans un appareil de digestion, les alchimistes leur communiquaient diverses teintures superficielles ou profondes; de façon à obtenir soit des alliages blancs, analogues au tombac, soit des alliages de couleur dorée, alliages qu'ils cherchaient ensuite à faire passer pour de l'or ou de l'argent véritable.

Ces teintures des métaux, analogues à celles que développait le mercure, jointes à la volatilité de l'arsenic et de ses composés, les conduisirent à assimiler l'arsenic lui-même au mercure et à le regarder comme un second mercure, mercure tiré de l'arsenic (sulfuré) ou de la sandaraque; par opposition au mercure ordinaire, tiré du cinabre (*Collection des Alchimistes grecs,* Introduction, p. 99 et 239; traduction, p. 66 et 74). La couleur analogue du cinabre et du réalgar, leur réduction par certains agents du même ordre, l'aptitude de l'arsenic métallique à se sublimer à la façon du mercure, dans des conditions pareilles de température et de désulfuration, ainsi que sa faculté de ramollir les métaux et de

former avec eux des alliages fusibles et colorés, donnaient une force apparente à cette assimilation.

« Fixez le mercure tiré de l'arsenic (sulfuré), ou de la sandaraque », dit le pseudo-Démocrite (Ouvrage précité; traduction, p. 53); projetez-le sur le cuivre et le fer traité par le soufre, et le métal deviendra blanc. » Ailleurs, dans les fragments attribuables à Zosime (traduction, p. 213), sous le titre de « Fabrication du mercure », on lit :

« Prenant de la céruse et de la sandaraque, par parties égales, délaie avec du vinaigre, jusqu'à ce que la masse s'épaississe ; ensuite, mettant dans un vase non étamé, recouvre avec un couvercle de cuivre; lute tout autour et fais chauffer doucement sur des charbons. Lorsque tu présumes que l'opération est à point, découvre légèrement, et, avec une barbe de plume, enlève le mercure. »

Cette préparation est fort claire, à quelques détails près : elle répond à une préparation d'arsenic métallique sublimé. Les traités des alchimistes grecs renferment un grand nombre d'indications analogues.

SYNTHÈSE DE L'OXYPROPYLÈNE-DIISOAMYLAMINE;

PAR M. E. LOUÏSE.

La formation synthétique de l'oxypropylène-diisoamylamine a été réalisée en faisant agir la propylène chlorhydrine primaire sur la diisoamylamine bouillant à la température 186°-188°; cette dernière avait été préparée par l'action en vase clos de l'ammoniaque alcoolique sur le bromure d'isoamyle inactif.

Mes premières expériences ont eu pour but de vérifier d'abord si la chlorhydrine réagit effectivement sur la base secondaire et ensuite de déterminer avec précision les conditions les meilleures dans lesquelles la nouvelle base pouvait être préparée. En effet, la question de rendement prend ici une importance proportionnée au prix considérable des substances employées.

J'ai d'abord traité la propylène chlorhydrine par la diisoamylamine molécule à molécule, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$C^3H^7ClO + (C^5H^{11})^2AzH = (C^5H^{11})^2AzC^3H^7O, HCl.$$

A cet effet, la propylène chlorhydrine est ajoutée peu à peu à la diisoamylamine placée dans un ballon à long col; à mesure que le mélange s'opère, la température s'élève, mais la combinaison toutefois demeure incomplète. Pour achever la réaction, on introduit le mélange dans plusieurs tubes, que l'on scelle à la lampe et que l'on chauffe à 100° pendant vingt heures consécutives.

Dès les débuts de l'opération, on voit se former des cristaux brillants dont le nombre augmente peu à peu, et qui finissent par emplir complètement les tubes.

Cette masse cristalline, imprégnée d'une huile jaunâtre, est traitée et épuisée par l'éther, qui entraîne la matière huileuse sans dissoudre les cristaux. Ceux-ci représentent assurément le chlorhydrate d'une base; on les purifie par dissolution dans l'eau bouillante et, après une nouvelle cristallisation et dessiccation à 100°, ils sont soumis à l'analyse :

Matière employée..................	0gr,934
Chlorure d'argent trouvé..........	0gr,66

ce qui correspond en centièmes à :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{30}AzOCl$.	Calculé pour $C^{10}H^{24}AzCl$.
AgCl........	70	57	70

Les cristaux analysés représentent donc du chlorhydrate de diisoamylamine pur; on peut s'en assurer de nouveau en mettant la base en liberté au moyen d'une solution concentrée de potasse : il se sépare une huile qui, desséchée par du carbonate de potassium fondu, bout à 186°-188°, température d'ébullition de la diisoamylamine.

Les eaux mères dans lesquelles le chlorhydrate de cette base a cristallisé, évaporées en partie, puis traitées par la potasse, abandonnent en petite quantité une huile qui passe à la distillation entre 230° et 240°.

Examen de la solution éthérée. — On distille d'abord la liqueur au bain-marie, afin de séparer complètement le dissolvant; le résidu est une huile fortement alcaline qui, soumise à la distillation, laisse passer d'abord, à la température de 187°, de la diisoamylamine pure; le thermomètre s'élève ensuite, et entre 230°-245° on recueille un liquide huileux qui constitue en grande partie la nouvelle base.

Ces premières expériences renouvelées plusieurs fois ont toujours donné des résultats identiques.

L'analyse systématique que nous en avons faite indique clairement ceci : la chlorhydrine propylénique agit sur la diisoamylamine de façon que le radical C^3H^6OH vienne remplacer le troisième hydrogène ammoniacal ; mais, pendant cette substitution, la diisoamylamine, libre encore, chasse en grande partie la nouvelle base de sa combinaison chlorhydrique et la remplace en quantité correspondante ; toutefois, ce remplacement n'est pas total, et nous avons vu les cristaux de diisoamylamine mélangés à une petite quantité de chlorhydrate du nouveau produit.

La réaction de la chlorhydrine propylénique sur la diisoamylamine peut donc être exprimée d'une façon approximative par les équations suivantes :

$$C^3H^7ClO + (C^5H^{11})^2AzH = (C^5H^{11})^2Az, C^3H^7OHCl,$$

$$(C^5H^{11})^2Az, C^3H^7O, HCl + (C^5H^{11})^2AzH$$
$$= (C^5H^{11})^2AzC^3H^7O + (C^5H^{11})^2AzH, HCl.$$

En résumé, la masse cristalline renferme : 1° un mélange de chlorhydrate diisoamylamine et de base nouvelle libre qui en constitue la majeure partie ; 2° de la diisoamylamine libre et du chlorhydrate d'oxypropylène-diisoamylamine, tous deux en petite quantité.

Préparation. — D'après l'étude précédente, nous avons été conduits à changer les proportions des substances mises en présence et nous avons finalement adopté le mode de préparation suivant. On chauffe pendant trente heures à 100° en vase clos 1^{mol} de propylène chlorhydrine avec au moins $1^{mol},5$ de diisoamylamine. La masse cristalline recueillie ne renferme plus alors trace de propylène chlorhydrine. Les matras sont ouverts et additionnés d'une dissolution concentrée de potasse, car la diisoamylamine se sépare difficilement de son chlorhydrate ; on chauffe de nouveau pendant une dizaine d'heures. Par décantation, on sépare l'huile qui surnage la potasse, on la dessèche sur du

carbonate de potassium fondu et l'on distille; on obtient ainsi environ 70 pour 100 du rendement théorique.

La base rectifiée passe constamment à la distillation sans décomposition sensible, de 238° à 241°; néanmoins les analyses suivantes montrent qu'elle n'est pas tout à fait pure. Le produit 238°-241°, desséché dans le vide au-dessus de SO^4H^2 donne les résultats suivants :

I.	Matière employée	gr 0,301
	Eau	0,387
	Acide carbonique	0,810
II.	Matière employée	0,297
	Eau	0,385
	Acide carbonique	0,798

ce qui correspond à la composition centésimale :

	I.	II.	Calculé pour $C^{13}H^{29}AzO$.	Calculé pour $(C^5H^{11})^2AzH$.
C....	73,38	73,27	72,5	75,9
H....	14,2	14,4	13,48	15,1

Ces résultats nous montrent que le produit 238°-241° renferme encore un peu de diisoamylamine impossible à séparer complètement par la distillation fractionnée.

Ce fait peut se vérifier facilement par l'expérience suivante :

Si l'on dissout le mélange dans l'acide chlorhydrique, la liqueur abandonne par refroidissement des cristaux brillants qui représentent du chlorhydrate de diisoamylamine; de même, si l'on dissout dans l'acide oxalique, l'oxalate de diisoamylamine, étant très peu soluble, se précipite sous forme de cristaux.

On peut dès lors opérer la séparation en se fondant sur la différence de solubilité des sels. Ceux qui appartiennent à la base nouvelle sont très solubles, les sels correspon-

dants de diisoamylamine sont, au contraire, presque insolubles dans l'eau froide.

Il vaut encore mieux agiter le mélange avec la dixième partie de l'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer le tout; cet acide en solution étendue et chaude s'empare de la faible proportion de diisoamylamine. Par décantation on recueille la partie huileuse qui surnage; elle représente de l'*oxypropylène-diisoamylamine* pure; on remarque qu'après ce traitement son point d'ébullition s'est élevé; elle passe maintenant tout entière entre 242°-244°.

L'analyse de ce produit ainsi purifié et desséché dans le vide au-dessus d'acide sulfurique a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,295
	Eau	0,361
	Acide carbonique	0,781
II.	Matière employée	0,302
	Eau	0,370
	Acide carbonique	0,800

ce qui correspond à la composition centésimale :

	I.	II.	Calculé pour $C^{13}H^{29}AzO$
C	72,19	72,23	72,5
H	13,59	13,61	13,48

Propriétés. — L'oxypropylène-diisoamylamine se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore; son odeur particulière est peu agréable, sans exciter toutefois la muqueuse nasale comme la plupart des ammoniaques composées. Elle est peu soluble dans l'eau, mais lui communique néanmoins son odeur et la propriété de bleuir le tournesol. Elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et les corps gras. Préparée avec de la diisoamylamine inactive, elle est inactive sur la lumière polarisée.

J'ai préparé un assez grand nombre de sels, en traitant cette base par des quantités théoriques des acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, acétique, oxalique, etc. Tous ces sels sont très solubles et, abandonnés à une évaporation lente, ils finissent par donner une masse sirupeuse sans cristalliser : cependant le picrate forme une huile épaisse très peu soluble dans l'eau.

Le chlorure d'or donne avec le chlorhydrate de la base une huile jaune, peu soluble dans l'eau, qui, recueillie et dissoute dans l'alcool, refuse aussi de cristalliser.

Le chloroplatinate, au contraire, cristallise assez facilement; si, à la solution chlorhydrique de la base renfermant un excès d'acide, on ajoute du chlorure de platine, on obtient immédiatement un précipité huileux et de couleur rouge; cette huile, séparée du chlorure de platine en excès, est lavée à l'eau froide dans laquelle elle est peu soluble, puis dissoute dans de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Cette liqueur abandonne bientôt de petits cristaux orangés qui représentent bien le chloroplatinate de l'oxypropylène-diisoamylamine.

Desséchés, en effet, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

		Pt.
I. $0^{gr},8645$	de chloroplatinate donnent......	0,2035
	Ce qui correspond en centièmes à.	23,48
II. $0^{gr},807$	de chloroplatinate donnent......	0,189
	Ce qui correspond en centièmes à.	23,4
	$(C^{13}H^{30}AzOCl)^2PtCl^4$ aurait donné théoriquement	23,5

Le poids moléculaire de l'oxypropylène-diisoamylamine se trouve ainsi déterminé.

ÉTHERS DE L'OXYPROPYLÈNE-DIISOAMYLAMINE.

Bien que l'oxypropylène-diisoamylamine soit définie comme une *amine alcool* par son mode de synthèse même,

nous avons cru nécessaire de justifier mieux encore l'existence de l'oxhydryle alcoolique dans sa molécule en montrant que ce dernier était capable de s'éthérifier en présence des acides.

Préparation de l'éther benzoïque. — La préparation des différents éthers de l'oxypropylène-diisoamylamine se réalise simplement par la combinaison directe de l'*amine-alcool* avec les chlorures d'acides.

Ainsi le chlorure de benzoyle se combine aisément à l'oxypropylène-diisoamylamine pour donner le chlorhydrate d'une nouvelle base-éther suivant l'équation

$$C^{13}H^{29}AzO + C^7H^5OCl = C^{20}H^{33}AzO^2HCl.$$

On place pour cela, dans un tube en verre vert, la base alcool dissoute dans de l'éther parfaitement desséché et l'on y ajoute par petites portions la quantité théorique de chlorure de benzoyle en léger excès, également dissous dans l'éther sec.

La température s'élève sensiblement et l'on se trouve obligé de refroidir fortement le tube dans lequel la préparation s'effectue.

On chasse l'éther en totalité par distillation ; pour achever complètement la réaction, on ferme le tube et on le chauffe pendant six heures à 100°.

Il est ensuite retiré du bain-marie; l'aspect de son contenu ne semble pas changé; c'est une masse jaune très épaisse, visqueuse et difficile à extraire du tube.

Cette substance représente le chlorhydrate de l'alcaméine benzoïque mélangé à un peu de chlorure de benzoyle en excès. Elle est traitée par l'eau bouillante qui la dissout presque entièrement.

Cette liqueur aqueuse refroidie est agitée à plusieurs reprises avec de l'éther. On la débarrasse ainsi de l'acide benzoïque résultant de la décomposition par l'eau du chlorure de benzoyle. Séparée de l'éther, puis traitée

par du carbonate de potassium, elle abandonne la nouvelle base sous forme d'une huile incolore insoluble dans l'eau.

Propriétés. — L'éther benzoïque de l'oxypropylène-diisoamylamine est une huile transparente, incolore, possédant une odeur légèrement aromatique. Cette base est insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Elle est très stable à la température ordinaire; mais, à la distillation, elle se décompose vers 300° en mettant en liberté ses éléments : la base primitive et l'acide benzoïque facilement reconnaissables.

Lorsqu'on la traite par la potasse à reflux, la saponification s'effectue rapidement et d'une façon très nette.

Cette base, extraite de l'un de ses sels cristallisés, desséchée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,409
	Eau	0,393
	Acide carbonique	1,130
II.	Matière employée	0,390
	Eau	0,365
	Acide carbonique	1,077

ce qui correspond à la composition centésimale :

	I.	II.	Calculé pour $C^{20}H^{33}AzO^2$.
C	75,3	75,28	75,5
H	10,6	10,38	10,34

Sels de l'éther benzoïque de l'oxypropylène-diisoamylamine.

Cette base éther se combine directement aux divers acides pour donner des sels; mais les acides doivent être

ajoutés en solution assez étendue et sans excès pour que la base ne subisse pas de décomposition.

La plupart des sels de cette base sont très solubles et ne cristallisent pas, même lorsqu'ils sont abandonnés à une très lente évaporation.

Le chloroplatinate et le chloraurate sont des précipités huileux, peu solubles dans l'eau et incristallisables.

L'acide oxalique seul, parmi les acides essayés, se combine à cette base en donnant un sel cristallisé.

Cet oxalate est très peu soluble dans l'eau ou l'alcool froid, mais il se dissout aisément à chaud dans ces liquides, qui l'abandonnent par refroidissement sous forme de très petits cristaux blancs.

Il est facilement soluble dans l'acétone et le chloroforme ; si l'on ajoute à la solution de ce sel dans le chloroforme une quantité suffisante d'éther, composé dans lequel il est tout à fait insoluble, on le voit se précipiter en une gelée incolore semblable à de l'alumine; la solution acétonique donnerait dans les mêmes conditions de fines aiguilles blanches.

Analyse. — La nature de ce sel n'étant pas douteuse, je me suis contenté de déterminer l'acide oxalique qu'il renferme.

A cet effet, les cristaux sont desséchés à 100°, puis dissous dans l'eau bouillante. On ajoute alors quelques gouttes d'acide acétique et du chlorure de calcium parfaitement pur. L'acide oxalique se précipite en totalité sous forme d'oxalate de calcium. Ce dernier, par une légère calcination, est transformé d'abord en carbonate, puis en sulfate; on trouve ainsi :

I.	Matière employée	0,342
	Sulfate de chaux	0,1155
II.	Matière employée	0,384
	Sulfate de calcium	0,127

ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.	Calculé pour $2(C^{20}H^{33}AzO^2), 2(COOH)^2$.	Calculé pour $C^{20}H^{33}AzO^2(COOH)^2$.
CaO...	13,7	13,62	7,69	13,6

Le précipité cristallisé obtenu par la combinaison de l'acide oxalique avec l'oxypropylène-diisoamylamine représente donc le bioxalate de l'alcaméine.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER ACÉTIQUE.

La préparation de l'éther acétique de l'oxypropylène-diisoamylamine est identique à celle de l'éther benzoïque que nous venons de donner avec détails : on fait agir le chlorure d'acétyle sur l'oxypropylène-diisoamylamine, suivant l'équation

$$C^{13}H^{29}AzO + C^2H^3OCl = C^{15}H^{31}AzO^2HCl.$$

Cet éther se présente sous forme d'un liquide huileux incolore, et possède une légère odeur rappelant celle de l'acide acétique ; il est très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Les sels de cette base-éther sont très solubles dans l'eau et ne cristallisent pas. Seul l'acide oxalique, parmi ceux qui ont été essayés, donne un précipité susceptible de cristallisation.

Cet oxalate est assez soluble dans l'eau ; très soluble dans l'alcool, même à froid, et dans le chloroforme, il est, au contraire, peu soluble dans l'éther.

Pour obtenir ce bioxalate, on ajoute l'alcaméine à la quantité calculée d'acide oxalique dissoute dans très peu d'eau ; la cristallisation se fait en masse ; on essore les cristaux et on les redissout dans l'eau chaude qui les abandonne de nouveau par refroidissement, sous forme de petites aiguilles blanches.

DE LA PRÉCIPITATION SIMULTANÉE DES MÉLANGES D'IODATES ET DE SULFATES PAR LES SELS BARYTIQUES;

PAR M. P. CHROUSTCHOFF.

Les expériences que je vais décrire ont été faites dans le but de vérifier une théorie que j'ai proposée à l'occasion d'une recherche (exécutée en commun avec M. Martinoff) sur la formation des précipités mixtes au sein des mélanges de sels dissous [1]. Si l'on prend une dissolution contenant de l'iodate et du sulfate de potasse en quantités équivalentes, et qu'on y ajoute une dissolution d'un sel barytique, pris également en quantité équivalente à chacun des sels potassiques, on obtient des précipités de composition très variable selon les conditions de leur formation [2]. La répartition de la base (baryte) entre les deux acides (iodique et sulfurique) présents dans ce cas semble à première vue d'une irrégularité contradictoire à toute explication simple.

Mais, en attaquant le problème simultanément par l'analyse pure et par la méthode calorimétrique, on parvient à entrevoir les différentes phases consécutives du phénomène.

Les dissolutions dont je me suis servi pour les expériences analytiques contenaient toujours 1 à 2 pour 100 de sels, comme il sera indiqué dans la description des analyses. Une telle concentration a été choisie pour maintenir le parallélisme de ces expériences avec les conditions de mesure des chaleurs de transformation. Tous les sels ont été préparés par moi et analysés. Pour séparer l'acide iodique d'avec l'acide sulfurique dans les précipités bary-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, juin 1887.

(2) C'est à M. Berthelot que je dois la connaissance de ce phénomène.

tiques, je me suis servi de l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout assez facilement l'iodate de baryte. Il est vrai que les dernières traces d'iode sont quelquefois difficiles à enlever, mais je me suis assuré que la méthode est suffisamment exacte pour le but en question.

I. — *Expériences analytiques.*

1. On sait que le produit final de la réaction qui s'opère dans un mélange d'iodate de potasse et de chlorure de baryum est un précipité hydraté : BaI^2O^6, H^2O, décrit par Millon et Rammelsberg.

On obtient cet hydrate à l'état de pureté en séchant le précipité pendant plusieurs jours à une température et une pression ordinaires. Un dosage de l'eau m'a donné, par exemple, 3,70 pour 100 d'eau, au lieu de 3,56 pour 100 indiqués par la théorie. Mais à une pression de 760mm cet hydrate est facilement dissociable; soumis à un vide partiel pendant quarante-huit heures et à 15° C., il perd environ $\frac{1}{3}H^2O$, qui est absorbé par l'acide sulfurique du siccateur.

2. Une dissolution de 0gr,357 de K^2SO^4 dans 200cc d'eau a été versée sur 0gr,998 de BaI^2O^6 (séché à 140°). Le contact a duré soixante-sept heures. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,421 $BaSO^4$	78
0,118 BaI^2O^6	22

Environ 88 pour 100 de l'iodate primitif ont donc été transformés en $BaSO^4$.

3. Une dissolution de 1,407 KIO^3 dans 200cc d'eau a été versée sur 0,998 $BaSO^4$ (séché à 140°). Le contact a duré quarante-trois heures. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,962 $BaSO^4$	93
0,075 BaI^2O^6	7

Environ 3,5 pour 100 du $BaSO^4$ initial ont donc été transformés en BaI^2O^6.

4. On a produit un précipité dans une dissolution de 0,447 $BaCl^2$ + 0,701 KIO^3 + 100cc d'eau. On y a versé une dissolution de 0,374 K^2SO^4 + 100cc d'eau ; on a mélangé vivement et l'on a procédé immédiatement à la séparation. Contact de vingt-cinq minutes. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,418 $BaSO^4$	61
0,167 BaI^2O^6	39

Environ 84 pour 100 du BaI^2O^6 initial ont donc été transformés en $BaSO^4$.

5. On a produit un précipité dans 100cc d'eau

$$+ 0,435\ BaCl^2 + 0,369\ K^2SO^4.$$

Mélangé avec 100cc d'eau + 0,694 KIO^3. Contact de trente minutes. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,454 $BaSO^4$	86,5
0,071 BaI^2O^6	13,5

Environ 7 pour 100 du $BaSO^4$ initial ont donc été transformés en BaI^2O^6.

6. Une dissolution de 0,587 $BaCl^2$ + 100cc d'eau a été versée vivement dans une dissolution de 1gr de

$$K^2SO^4 + 1^{gr},1230$$

de KIO^3 + 100cc d'eau. Contact de trente minutes. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,634 $BaSO^4$	92,5
0,050 BaI^2O^6	7,5

7. Une dissolution de

$$0{,}369\ K^2SO^4 + 0{,}695\ KIO^3 + 100^{cc}\ \text{d'eau}$$

a été versée vivement dans une dissolution de

$$0{,}441\ BaCl^2 + 100^{cc}\ \text{d'eau.}$$

Contact de quarante-cinq minutes. Le précipité se composait de :

	Pour 100.
0,454 $BaSO^4$	84
0,084 BaI^2O^6	16

Il ressort de ces expériences que la transformation de BaI^2O^6 en $BaSO^4$ et la transformation inverse de $BaSO^4$ en BaI^2O^6, par des dissolutions convenables de sels potassiques, tendent vers une limite commune.

La composition du précipité, qui se rapporte à l'état d'équilibre, se distingue par un grand excès de $BaSO^4$. La vitesse de la transformation de BaI^2O^6 en $BaSO^4$ se trouve être beaucoup plus grande que celle de la transformation inverse. Mais on voit que la vitesse dépend dans ce cas, comme dans celui de la transformation de $SrSO^4$ en $BaSO^4$ (étudié par moi avec M. Martinoff), principalement de l'état initial des sels insolubles, des conditions de leur dessiccation, de la manière dont ils ont été formés, etc. En appliquant l'explication que j'ai proposée pour les phénomènes de ce genre, on devrait s'attendre à trouver moins de BaI^2O^6 dans le précipité en versant du $BaCl^2$ dans le mélange de sels potassiques, qu'en opérant le mélange inversement. C'est ce qui arrive en réalité. Mais je n'insiste pas sur cette conclusion, car les expériences 6 et 7 ne sont pas rigoureusement parallèles, les quantités absolues des sels étant différentes. Je passe aux mesures calorimétriques.

Expériences thermiques.

Les principales chaleurs de réaction que j'ai mesurées dans le cours de cette recherche peuvent être réunies dans le Tableau suivant :

	Cal		o o
$K^2I^2O^6$(diss.) + $BaCl^2$(diss.)	+11,0	à	13-15
K^2SO^4(diss.) + $BaCl^2$(diss.)	+ 6,1	à	»
(K^2SO^4 + $K^2I^2O^6$)(diss.) + $BaCl^2$(diss.)	+ 5,9	à	»
$K^2I^2O^6$(diss.) + BaN^2O^6(diss.)	+10,6	à	17
$H^2I^2O^6$(diss.) + BaN^2O^6(diss.)	+13,5	à	13
H^2SO^4(diss.) + BaN^2O^6(diss.)	+ 8,3	à	»
(H^2SO^4 + $H^2I^2O^6$)(diss.) + BaN^2O^6(diss.) ..	+ 8,65	à	»

BaN^2O^6 était en dissolution à $26^{gr},1 = 1^{lit}$; la concentration des autres sels était correspondante.

On remarquera d'abord que la chaleur de formation d'un précipité mixte ne coïncide jamais avec la moyenne des chaleurs de réaction des sels isolés. Ainsi le calcul indiquerait

$$\tfrac{1}{2}K^2SO^4 + \tfrac{1}{2}K^2I^2O^6 + BaCl^2 = \tfrac{1}{2}BaSO^4 + \tfrac{1}{2}BaI^2O^6 + K^2Cl^2 \ldots\ldots + 8^{Cal},55$$

et de même, pour un autre système,

$$\tfrac{1}{2}H^2SO^4 + \tfrac{1}{2}H^2I^2O^6 + BaN^2O^6 = \tfrac{1}{2}BaSO^4 + \tfrac{1}{2}BaI^2O^6 + H^2N^2O^6 \ldots\ldots + 10^{Cal},9$$

au lieu des chaleurs $+ 5^{Cal},9$ et $+ 8^{Cal},65$ trouvées expérimentalement. J'ai rencontré le même manque de coïncidence pour les systèmes qui contenaient des sels de strontiane et de baryte ; ainsi pour des chaleurs moyennes calculées de $+ 3^{Cal},9$ et de $+ 2^{Cal},4$, j'ai trouvé $+ 5^{Cal},0$ et $+ 4^{Cal},0$. Mais les chaleurs trouvées étaient toujours plus élevées que les moyennes calculées ($+ 4 > + 2,4$), tandis que pour les précipités d'iodate et de sulfate les

chaleurs trouvées par expérience sont *au-dessous* des moyennes calculées ($+5,9 < +8,55$). Une pareille différence s'explique facilement par le signe de la chaleur des réactions secondaires.

En effet, la transformation de $SrSO^4$ en $BaSO^4$, par une dissolution de $BaCl^2$, *dégage* environ $+6^{Cal},0$; cette réaction doit, partant, augmenter la chaleur qui se produit pendant la première phase de la précipitation, phase où la répartition se fait selon les chances de rencontre entre les sels primitivement dissous. Dans le cas présent, la réaction secondaire se traduit au contraire par une *absorption* de chaleur :

$$BaI^2O^6 + K^2SO^4(\text{diss.}) = K^2I^2O^6(\text{diss.})BaSO^4 \ldots\ldots \quad -5^{Cal},5.$$

Cette absorption de chaleur tend à réduire la quantité de chaleur dégagée pendant la première phase de la précipitation. Si l'on admettait, d'autre part, que le précipité arrive du premier coup à sa composition définitive, on ne pourrait trouver moins de $+6^{Cal},6$; car les expériences analytiques démontrent (6) que, même après trente minutes de contact, le précipité ne contient jamais moins de 8 pour 100 de BaI^2O^6, ce qui correspondrait à la chaleur indiquée de $+6^{Cal},6$. Mais, en tenant compte de l'explication que j'ai proposée, ce qui revient à dire que le précipité initial se compose de 50 pour 100 environ de chacun des deux sels barytiques, on arrive à admettre une absorption de chaleur pour la réaction secondaire égale à

$$-\frac{5^{Cal},5}{2} = -2^{Cal},75,$$

et, pour la chaleur totale de précipitation,

$$+8,55 - 2,75 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +5^{Cal},8.$$

Dans ce calcul j'ai adopté $+240^{Cal},8$ comme chaleur de

formation de BaI^2O^6, quantité qu'on tire facilement des chaleurs de réaction trouvées

$K^2I^2O^6$(diss.) + $BaCl^2$(diss.).......... $+11^{Cal},0$

et

$K^2I^2O^6$(diss.) + BaN^2O^6(diss.)........ $+10^{Cal},6$

en les combinant avec les données suivantes, trouvées par M. Thomsen à 18° C :

	Cal
K^2, I^2, O^6; Aq	+235,4
Ba, Cl^2, Aq.................	+196,8
K^2, Cl^2, Aq	+202,4
Ba, N^2, O^6, Aq..............	+216,8
K^2, N^2, O^6, Aq..............	+222,0

Mais, en partant d'une autre réaction

$H^2I^2O^6$(diss.) + BaN^2O^6(diss.)........ $+13^{Cal},5$

et en la combinant à

H^2, I^2, O^6, Aq............. $+111^{Cal},6$

on obtient une quantité différente

Ba, I^2, O^6................. $+243^{Cal},7$.

Il est évident qu'une pareille détermination indirecte ne peut pas servir à un calcul exact de la chaleur de formation. Mais on ne manquera pas de rapprocher l'existence d'une différence entre les deux chaleurs de formation $243,7 - 240,8 = +2^{Cal},9$ avec la circonstance suivante : le produit final des réactions entre les sels solubles de l'acide iodique et ceux de la baryte étant un corps hydraté, $BaI^2O^6H^2O$, facilement dissociable, sa formation pourrait se produire tantôt du premier coup, tantôt consécutivement, comme il arrive pour l'oxalate de

chaux. Les deux chaleurs de formation se rapporteraient alors à des réactions différentes, soit

	Cal
Ba, I^2, O^6	+ 240,8
Ba, I^2, O^6, H^2O	+ 243,7

d'où l'on tirerait

$$BaI^2O^6(\text{sol.}) + H^2O(\text{liq.}) \ldots\ldots\ldots\ldots + 2^{Cal},9$$

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai tenté de mesurer directement la chaleur d'hydratation ; ce que j'ai réussi à faire en dissolvant les deux sels BaI^2O^6 et $BaI^2O^6H^2O$ dans un grand excès de K^2SO^4, condition sous laquelle la transformation est suffisamment rapide. Environ 4^{gr} du sel barytique furent dissous dans 500^{cc} d'une dissolution de K^2SO^4 ($1^{lit} = 34^{gr},8$) avec l'aide de l'écraseur. Voici les absorptions de chaleur obtenues :

	Cal
Dissolution de $BaI^2O^6H^2O$	— 7,4 à 18° C.
Dissolution de BaI^2O^6	— 4,6 à 18° C.

d'où l'on tire

$$BaI^2O^6 + H^2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 2^{Cal},8.$$

Cette valeur coïncide singulièrement avec $+ 2^{Cal},9$, calculées d'après l'hypothèse mentionnée. En rapportant toutes les chaleurs de réaction à l'état solide, on obtient le Tableau suivant, qui donne la raison des transformations observées :

	Cal
$K^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + K^2Cl^2$	+ 9,9
$K^2I^2O^6 + BaCl^2 = BaI^2O^6 + K^2Cl^2$	+ 8,3
$BaI^2O^6 + K^2SO^4 = BaSO^4 + K^2I^2O^6$	+ 1,6
$BaI^2O^6, H^2O + K^2SO^4 = BaSO^4 + K^2I^2O^6 + H^2O$ (liq.)..	— 1,0

On en conclut que le sel barytique hydraté ne sera pas

décomposé par K^2SO^4, et que la transformation de $BaSO^4$ en $BaI^2O^6H^2O$ ne se produira que proportionnellement à la quantité non décomposée de cet hydrate qui subsistera, à une température donnée, au sein d'une dissolution suffisamment diluée de K^2SO^4.

NOUVELLE THÉORIE GÉNÉRALE DE LA PRÉPARATION DES MONAMMONIUMS (SELS DE MONAMMONIUMS ET DE MONAMINES LIBRES) PAR LE PROCÉDÉ D'HOFMANN (SÉRIE GRASSE ET SÉRIE AROMATIQUE;

Par M. H. MALBOT.

EXPOSÉ THÉORIQUE GÉNÉRAL.

On sait que les ammoniaques composées, renfermant un radical alcoolique, ont été découvertes par Wurtz ([1]) et que, bientôt après, Hofmann fit connaître un procédé qui permettait d'obtenir des alcalis renfermant 1, 2, 3, 4 radicaux ([2]). C'est ce dernier procédé que j'ai suivi, et je me propose, en en retraçant l'histoire, de dessiner le plan de mon travail et d'en marquer les limites.

Hofmann obtint d'abord les différents termes de la série des éthylammoniums par une suite d'opérations *séparées,*

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 223; 12 février 1849. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 443.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 87, et t. XXXIII, p. 108.

qu'il a exprimées par les équations

$$
\text{(I)} \begin{cases} \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2H^5Br}_{\text{Bromure d'éthyle.}} = \underbrace{[(C^2H^5)H^3Az]Br}_{\text{Bromure d'éthylammonium.}}, \\ \underbrace{(C^2H^5)H^2Az}_{\text{Éthylamine.}} + C^2H^5Br = \underbrace{[(C^2H^5)^2H^2Az]Br}_{\text{Bromure de diéthylammonium.}} \ (^1). \\ \dots\dots\dots \end{cases}
$$

Plus tard, Hofmann reconnut que les *sels* des quatre alcalis éthyliques se formaient dans une même opération, et qu'une grande partie de l'ammoniaque passait à l'état de sel. Il proposa les équations *simultanées* (²)

$$
\text{(II)} \begin{cases} H^3Az + C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)H^3Az]I}_{\text{Iodure d'éthylammonium.}}, \\ 2H^3Az + 2C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)^2H^2Az]I}_{\text{Iodure de diéthylammonium.}} + IAzH^4, \\ \dots\dots\dots \end{cases}
$$

Cette nouvelle interprétation fut accueillie avec le plus vif empressement.

Il est cependant des circonstances qu'elle n'explique pas, par exemple la prédominance des sels des bases extrêmes sur ceux des bases intermédiaires, dans certaines séries.

Je me suis d'abord proposé de vérifier les équations d'Hofmann dans la série isobutylique, en me servant de chlorure d'isobutyle et d'ammoniaque en solution dans l'alcool isobutylique ou dans l'eau.

Les apparences furent très distinctes.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXI, p. 270.
(²) *Ibid.*, 3ᵉ série, t. LXII, p. 246.

En liqueur isobutylique, la réaction se fit facilement à 150°. Il y avait un abondant dépôt de sel ammoniac.

En liqueur aqueuse, la réaction ne s'établit qu'avec peine. Je portai la température à 170°-180°. Je finis par obtenir que la couche aqueuse se remplît complètement, à froid, d'une masse serrée de sel ammoniac. Mais il restait encore une couche surnageante égale aux $\frac{2}{3}$ du volume initial de l'éther. En voulant prolonger l'opération, sans néanmoins élever davantage la température, je ne réussis qu'à faire éclater les tubes.

Je ne pouvais m'expliquer, avec les idées admises, la persistance de la couche surnageante, surtout en ayant égard à l'énorme quantité de sel ammoniac.

Je m'occupai du traitement des produits formés en liqueur isobutylique.

Je séparai le sel ammoniac par filtration.

La liqueur étant alcaline, je la neutralisai par de l'acide chlorhydrique et je distillai. J'obtins un résidu sirupeux en assez petite quantité, et correspondant à peu près au poids de l'acide employé.

A cette remarque s'en joignirent d'autres.

Les isobutylamines, retirées de leurs sels, me parurent des bases faibles. En les dissolvant dans l'alcool, et titrant (¹) en présence du tournesol, j'obtenais une valeur beaucoup trop faible, et dont l'*écart* augmentait rapidement de la base primaire à la secondaire et à la tertiaire. On peut aussi opérer dans l'eau, quoique la diisobutylamine et la triisobutylamine soient presque insolubles. Dès qu'une certaine quantité d'acide se trouve introduite, le tournesol semble s'arrêter au rouge net, puis, après un certain temps, revient au bleu ; une nouvelle goutte

---

(¹) Avec de l'acide sulfurique.

d'acide fait virer au rouge ; puis le bleu réapparaît. Il y a une limite particulière à chaque isobutylamine, pour laquelle la couleur rouge persiste pendant plusieurs semaines.

En voulant préparer le chlorhydrate de triisobutylamine, je m'aperçus qu'il fallait une agitation énergique pour vaincre l'indifférence de la base.

Je me demandai si, en dépit des idées généralement admises sur les amines de la *série grasse,* la base, qui se montrait si faible, ne pouvait pas être aisément déplacée par l'ammoniaque.

L'expérience fut décisive. Dès les premières gouttes, la triisobutylamine se sépara en une couche huileuse comme par l'action de la potasse.

Il en fut de même de la diisobutylamine ([1]).

Dès lors, j'étais en état d'interpréter la préparation des isobutylamines en liqueur aqueuse.

Les couches surnageantes avaient été réunies et distillées. Le fractionnement avait été fait, sans idée préconçue, d'après la marche de la distillation.

En relisant les températures que j'avais notées, je constatai une coïncidence frappante avec les points d'ébullition indiqués par Reimer pour la diisobutylamine et la triisobutylamine. Je procédai à des titrages, j'observai les mêmes alternances de rouge et de bleu que j'avais déjà rencontrées, et j'arrivai aux mêmes limites. Je fis les sels en grand, et le doute ne me fut plus possible.

([1]) On sait que l'ammoniaque déplace la plupart des alcaloïdes naturels.

Dans une expérience calorimétrique sur la triméthylamine en solution aqueuse, M. Berthelot a trouvé

$$\text{H\,Cl\,Az}(\text{CH}^3)^3 + 2\,\text{Az\,H}^3 \text{ à } 21^\circ\text{, dégage.......} \quad +1{,}62$$

« ce qui accuse un partage à peu près par moitié ».

La couche surnageante, qui restait dans la préparation en liqueur aqueuse, était essentiellement constituée par de la di- et de la triisobutylamine libres.

En liqueur isobutylique, la di- et la triisobutylamine se trouvaient aussi à l'état de liberté, et c'étaient encore les bases prédominantes.

Mais, comme elles sont solubles dans l'alcool, elles avaient d'abord échappé à mon observation. J'ajouterai même que, si j'avais évaporé la liqueur isobutylique dans une capsule, sans neutraliser d'abord par l'acide chlorhydrique, et sans intention de recueillir l'alcool, je ne me serais pas aperçu de l'existence des isobutylamines supérieures.

La conviction que le procédé d'Hofmann devait conduire à des sels d'amines était si bien assise que l'on ne manquait jamais de mentionner l'action de la potasse comme un traitement naturel et forcé pour obtenir les bases libres. Relativement aux isobutylamines, Reimer (1) s'exprime ainsi : « Les bases, après avoir été mises en liberté par l'action de la potasse..... »

Néanmoins j'attribuai l'état de liberté dans mes expériences, non à une influence secondaire et anomale, mais au déplacement naturel et inévitable de la di- et de la triisobutylamine par l'ammoniaque.

Les expériences directes que j'ai rapportées plus haut ne laissent aucun doute sur ce point. Si l'on veut une preuve de plus, on la trouvera en cherchant les modifications qu'il convient d'apporter aux équations d'Hofmann (2).

---

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1870, p. 756.

(2) Ou plutôt aux équations qui, dans la série isobutylique, correspondent à celles qu'Hofmann a établies dans la série éthylique.

L'exactitude des expériences d'Hofmann n'est pas en cause. Ce correctif devra être sous-entendu toutes les fois qu'il le sera nécessaire, dans le cours de ce Mémoire.

Celles de ces équations qui expriment la formation de la di- et de la triisobutylamine à l'état de sels sont :

(I)

$$2\,AzH^3 + \underbrace{2\,ClC^4H^9}_{\text{Chlorure d'isobutyle.}} = HCl, AzH^3 + \underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Chlorhydrate de diisobutylamine.}},$$

$$3\,AzH^3 + 3\,ClC^4H^9 = 2\,HCl, AzH^3 + \underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^3}_{\text{Chlorhydrate de triisobutylamine.}}.$$

Si l'on veut exprimer que l'ammoniaque a déplacé les deux amines, il faut ajouter les deux équations suivantes :

(II)

$$\underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Chlorhydrate de diisobutylamine.}} + AzH^3 = \underbrace{Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Diisobutylamine.}} + HCl, AzH^3,$$

$$\underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^3}_{\text{Chlorhydrate de triisobutylamine.}} + AzH^3 = \underbrace{Az(C^4H^9)^3}_{\text{Triisobutylamine.}} + HCl, AzH^3.$$

Les systèmes (I) et (II) peuvent être remplacés numériquement par le système (III)

(III)

$$3\,AzH^3 + 2\,ClC^4H^9 = \underbrace{Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Diisobutylamine.}} + 2\,HCl, AzH^3,$$

$$4\,AzH^3 + 3\,ClC^4H^9 = \underbrace{Az(C^4H^9)^3}_{\text{Triisobutylamine.}} + 3\,HCl, AzH^3\ [1].$$

---

[1] On trouve dans un Mémoire d'Hofmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 93) une équation qui semble de la même *forme* que les équations (III), mais il y adjoint une autre qui exclut toute communauté d'idées avec l'interprétation que je développe ici

Il avait observé que l'action d'un excès de bromure d'éthyle sur l'aniline donne des bromhydrates d'aniline et d'éthylaniline, et de l'éthylaniline libre. Il supposa que les deux états de l'éthylaniline provenaient

En comparant les seconds membres des équations (III) et (I), on voit que la quantité de sel ammoniac est beaucoup plus grande lorsque les bases sont libres que lorsqu'elles sont combinées. Il est même facile de calculer exactement la quantité de sel ammoniac qui correspond aux poids de diisobutylamine et de triisobutylamine obtenus.

J'ai constaté que l'expérience s'accorde parfaitement avec le calcul.

Il me parut peu probable que des circonstances qui s'expliquaient si naturellement par les propriétés chimiques des corps, et si complètement par la vérification numérique des résultats, fussent particulières aux isobutyl-

---

de ce qu'une molécule de bromure d'éthyle réagissait tantôt sur *deux* et tantôt sur *une* molécule d'aniline, et il écrivit les deux équations

$$(\text{IV})\quad \left\{\begin{array}{l} \underbrace{2(C^6H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + C^2H^5Br = \underbrace{C^6H^7Az, HBr}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}} + \underbrace{C^8H^{11}Az,}_{\text{Éthyl-aniline.}} \\ \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + C^2H^5Br = \underbrace{C^8H^{11}Az, HBr.}_{\text{Bromhydrate d'éthylaniline.}} \end{array}\right.$$

Je suppose, moi, que l'action *directe* du bromure d'éthyle sur l'éthylaniline est *unique*, et donne seulement du bromhydrate d'éthylaniline. Ce sel, une fois formé, est décomposé partiellement par l'aniline. De là *mes* deux équations

$$(\text{V})\quad \left\{\begin{array}{l} \underbrace{Az(C^6H^5)H^2}_{\text{Aniline.}} + BrC^2H^5 = \underbrace{HBr, Az(C^6H^5)(C^2H^5)H,}_{\text{Bromhydrate d'éthylaniline.}} \\ \underbrace{HBr, Az(C^6H^5)(C^2H^5)H}_{\text{Bromhydrate d'éthylaniline.}} + \underbrace{Az(C^6H^5)H^2}_{\text{Aniline.}} \\ \quad = \underbrace{HBr, Az(C^6H^5)H^2}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}} + \underbrace{Az(C^6H^5)(C^2H)^5H,}_{\text{Ethylaniline.}} \end{array}\right.$$

qui ont proprement un sens *chimique*, mais qui *numériquement* peuvent être remplacées par l'équation unique

$$(\text{VI})\quad 2Az(C^6H^5)H^2 + BrC^2H^5 = HBr\,Az(C^6H^5)H^2 + Az(C^6H^5)(C^2H^5)H.$$

amines. J'attribuais l'état final de liberté des amines à la supériorité d'énergie basique de l'ammoniaque. Si cette vue était juste, les amines des séries supérieures à la série butylique devaient aussi se présenter à l'état libre; mais il n'était pas sûr qu'il en fût de même dans les séries inférieures.

Je ne doutai pas que les méthylamines et les éthylamines, si bien étudiées par Hofmann, ne fussent produites dans les conditions exprimées par ses équations. Mais l'état de liberté ne commençait-il qu'aux isobutylamines, et ne pouvait-on le trouver à partir des propylamines?

Je dirigeai donc à la fois mes recherches dans les séries propylique et amylique. Je me servis des éthers chlorhydriques, dont l'action n'avait pas été étudiée, et j'employai l'ammoniaque en solution aqueuse, contrairement aux habitudes reçues. Je me trouvai ainsi dans les mêmes conditions que pour la préparation des isobutylamines, et j'obtins des résultats semblables. Il resta une couche surnageante, renfermant les bases secondaire et tertiaire, celle-ci dominant de beaucup.

Je comparai l'action des éthers iodhydriques à celle des éthers chlorhydriques. Je reconnus que les iodures de propyle et d'amyle permettaient d'arriver aux ammoniums quaternaires, tandis que l'action de l'iodure d'isobutyle s'arrêtait à la base tertiaire. Il n'y avait pas de doute que le mode de formation des isobutylamines fût le même avec les deux genres d'éthers; mais fallait-il conclure que la différence des résultats *définitifs* dans les deux séries voisines tînt à des mécanismes différents de transformations?

Il n'est pas inutile ici d'entrer dans le détail des réactions dont les équations simultanées (1) d'Hofmann ne font connaître que les résultats bruts.

---

(1) Équation (II), p. 452.

Au début de ses recherches, Hoffmann admettait, entre le bromure d'éthyle et l'ammoniaque, le cycle de réactions suivant :

Le brome s'empare d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque; cet atome d'hydrogène est remplacé par le radical éthyle; il en résulte de l'éthylamine, qui se combine à l'acide bromhydrique. Le résultat définitif est le bromhydrate d'éthylamine.

La formation de la diéthylamine à l'aide de l'ammoniaque peut être expliquée de la même façon. En effet, si 2^{mol} de bromure d'éthyle réagissent sur 1^{mol} d'ammoniaque, il y a 2^{at} d'hydrogène remplacés par le radical éthyle; la molécule de diéthylamine, ainsi formée, se combine à 1^{mol} d'acide bromhydrique, et la seconde molécule d'acide s'unit à 1^{mol} d'ammoniaque non transformée.

La triéthylamine peut résulter semblablement de l'action de 3^{mol} de bromure d'éthyle sur 1^{mol} d'ammoniaque. L'acide bromhydrique produit se distribue entre la nouvelle base et l'ammoniaque non transformée.

Il y a une observation qui semble juste dans cette série d'interprétations: c'est l'influence d'un excès d'éther sur la complication future des bases. On l'a souvent mise à profit.

J'ai voulu y recourir moi-même dans certaines circonstances; mais j'ai réussi par une condition inverse, c'est-à-dire à l'aide d'un excès d'*ammoniaque* ([1]).

A cette objection de fait s'en joint une de raison.

Le cycle de réactions qui exprime la formation des *sels d'éthylamines* ne peut conduire aux sels de tétréthylammonium.

En effet, c'est l'hydrogène de l'*ammoniaque*, et non celui de l'*ammonium*, qui se combine au brome, et qui est remplacé par le radical éthyle.

([1]) *Voir* plus loin la préparation des caprylamines.

Il y a de l'ammoniaque AzH^3 dans la liqueur, mais il n'y a pas d'ammonium tout formé AzH^4. En solution aqueuse, on peut, si l'on y tient, admettre l'existence de l'hydrate d'ammonium HO, AzH^4; mais, dans l'*alcool anhydre,* cette hypothèse ne peut être émise.

La conception d'un cycle est impuissante à expliquer le dernier terme, et le plus remarquable, de la découverte d'Hofmann (1).

La notion de l'atomicité vient tout éclairer.

En effet, Hofmann obtint pour la première fois l'iodure de tétréthylammonium par l'*union* de l'iodure d'éthyle à la triéthylamine.

Comme, à notre connaissance, l'azote peut manifester jusqu'à cinq atomicités, nous voyons que les deux atomicités supplémentaires sont satisfaites par l'iode et par l'éthyle.

$$\underbrace{\begin{array}{c} H^5C^2 \quad C^2H^5 \\ \diagdown \; \diagup \\ Az \\ | \\ C^2H^5 \end{array}}_{\text{Triéthylamine.}} + IC^2H^5 = \underbrace{\begin{array}{c} H^5C^2 \quad C^2H^5 \\ \diagdown \; \diagup \\ Az \qquad -I \\ \diagup \; \diagdown \\ H^5C^2 \quad C^2H^5 \end{array}}_{\text{Iodure de tétréthylammonium.}}$$

De même, par ses deux atomicités disponibles, l'azote de la diéthylamine a fixé l'iodure d'éthyle, et il en est résulté l'iodure de triéthylammonium.

Le mode de formation est alors le *même* pour tous les

---

(1) L'hypothèse d'un cycle n'a jamais été proposée pour les sels d'ammoniums quaternaires et elle ne pouvait pas l'être. Mais, dans un système théorique, tout doit s'enchaîner ou ce n'est plus un système. Si l'on suppose un cycle pour l'ammonium primaire, on doit en supposer un *semblable* pour les ammoniums secondaire et tertiaire. Si l'on ne peut l'admettre pour l'ammonium quaternaire, il faut y renoncer pour les autres ammoniums. Si une hypothèse convient à tous les cas, on peut l'adopter jusqu'à ce que de nouvelles expériences en inspirent une meilleure.

ammoniums, l'iodure de chacun d'eux résultant de l'*union* de l'éther iodhydrique à l'ammoniaque de degré inférieur.

Et cet énoncé exprime la réaction non à sa fin, mais dès son origine.

On peut même concevoir, dans cet ordre d'idées une *affinité* propre de l'ammoniaque et des amines pour les éthers. C'est cette affinité qui fait que l'ammoniaque *s'unit* à l'iodure d'éthyle et que les éthylamines *s'unissent* ensuite au même éther.

L'affinité de l'ammoniaque pour l'iodure ou le bromure d'éthyle me paraît admissible au même titre que son affinité pour l'acide iodhydrique ou l'acide bromhydrique. Il y a *addition* dans les deux cas. L'éther iodhydrique se comporte comme de l'acide iodhydrique éthylé. Le sel une fois formé, les rapports d'affinités paraissent changés, mais pourquoi non? Ainsi, par l'action de la potasse, le radical éthyle ne se trouve pas éliminé en même temps que l'iode; c'est que, une fois séparé de l'iode et fixé à l'azote, il éprouve plus de résistance que l'hydrogène à se porter sur l'oxhydryle de la potasse

$$\underbrace{\begin{array}{c} C^2H^5 \\ \backslash \\ H-Az-I \\ / \quad \backslash \\ H \qquad H \end{array}} + K-O-H = I-K + H-O-H + \underbrace{\begin{array}{c} C^2H^5 \\ \backslash \\ Az \\ / \quad \backslash \\ H \qquad H \end{array}}$$

Iodure d'éthylammonium. — Éthylamine.

Ce n'est pas la première fois que la disposition et les aptitudes des atomes se trouvent modifiées à la fin d'une combinaison. Hofmann lui-même n'a-t-il pas admis que l'iodure d'amylotriéthylammonium, une fois formé, avait une constitution différente de celle qu'indiquait son origine. Il l'avait obtenu en ajoutant de l'iodure d'amyle

à la triéthylamine, et il exprima ce fait par la formule (¹)

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az,\ C^5H^{11}I.$$

Il transforma l'iodure en « *oxyde* » et constata que, par l'action de la chaleur, il y avait dégagement d'éthylène et non d'amylène. Il en conclut que le radical amyle avait pris la place d'un radical éthyle, et que c'était l'iodure d'éthyle qui occupait, à la fin, *la position supplémentaire*. C'est ce qu'il exprima par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} Az,\ C^2H^5I\ (^2).$$

Il me paraît donc légitime, après avoir supposé entre l'ammoniaque et le bromure d'éthyle une affinité directe qui déterminait la combinaison, d'admettre, une fois la combinaison effectuée, une autre affinité entre l'acide bromhydrique et l'éthylamine.

L'hypothèse de ces deux affinités une fois reçue, imaginons qu'il y ait de l'ammoniaque et des amines libres en présence avec un éther : n'y aura-t-il pas rivalité entre

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXIII, p. 165. Je fais C = 12.

(²) En cet endroit, Hofmann paraît oublier le cycle qu'il avait d'abord admis dans la formation du bromhydrate d'éthylamine. Sa manière de voir change suivant qu'il considère le détail de la réaction ou son résultat brut. Voici la pensée qu'il exprime ici : « Lorsque le bromure d'éthylammonium est formé par la *combinaison de l'ammoniaque avec le bromure d'éthyle*, il arrive que l'hydrogène basique de l'ammoniaque acquiert ce que j'ai déjà appelé la *position supplémentaire*. C'est cette transposition réelle que nous avons l'habitude de représenter par l'équation

$$H^3Az + C^2H^5Br = C^2H^5,\ H^2Az,\ HBr.\ »$$

On le voit, ces lignes expriment exactement la théorie que je développe, mais le point de départ et le but sont différents.

l'ammoniaque et les amines pour s'unir à l'éther? et, dès qu'il y aura des sels formés, n'y aura-t-il pas lutte, pour la possession de l'acide, entre les amines déjà combinées et les bases encore libres? Les bases les moins énergiques seront déplacées, et, si leur affinité pour l'éther qui peut rester encore est trop faible, elles demeureront à l'état de liberté. Si, au contraire, cette affinité est assez puissante, on les trouvera combinées à l'éther.

Les équations simultanées d'Hofmann ([1]) sont *incompatibles* avec l'état final de liberté; mais l'hypothèse du mécanisme qui explique l'état définitif de liberté *se concilie* avec l'état final de combinaison.

En effet, pour concevoir qu'une amine donnée soit déplacée par l'ammoniaque, d'une combinaison supposée, il suffit de constater, par expérience directe, que le déplacement a lieu effectivement. Et, pour reconnaître que les déplacements s'effectuent dans la préparation même des amines, et permettent d'arriver de proche en proche à l'ammonium quaternaire, il faut faire ce que Williamson a fait pour établir la théorie exacte de l'éthérification : il faut saisir les transformations intermédiaires au passage.

J'ai mis ces transformations en évidence dans plusieurs cas, en particulier dans celui des éthylamines.

Après avoir chauffé le chlorure d'éthyle avec de l'ammoniaque aqueuse à 80° pendant vingt heures, il reste une couche persistante de chlorure d'éthyle qui renferme une quantité notable de triéthylamine libre, et la couche aqueuse contient une grande quantité de chlorhydrate de diéthylamine. Si l'on prolonge l'opération en portant la température à 150°, la triéthylamine et le chlorhydrate de diéthylamine ont presque entièrement disparu, et à leur place on trouve du chlorure de tétréthylammonium en abondance.

([1]) Équation (II), p. 452.

Il y a donc eu des transformations successives, et la condition qui les a rendues possibles, c'est que les amines, une fois formées à l'état de sels, ont été ensuite mises en liberté.

Les premières équations [1] d'Hofmann contiennent une vue très juste : c'est que l'action de l'ammoniaque sur un éther conduit à la première amine, et que chaque amine conduit à la suivante de la même manière.

Seulement, elles ne représentent que des *opérations séparées,* car chaque amine est supposée demeurer à l'état de combinaison. Si, au contraire, les amines peuvent devenir libres dans l'enceinte même où elles sont produites, les *réactions séparées* d'Hofmann s'exécuteront successivement dans une même opération. Telle est la nouvelle vue que j'emploierai constamment dans le cours de cette étude.

La notion des affinités relatives de l'ammoniaque et des amines pour les éthers rend compte des différents résultats qu'on obtient.

La triéthylamine a plus d'affinité pour le chlorure d'éthyle que la tripropylamine n'en a pour le chlorure de propyle; aussi, dans la préparation des éthylamines, arrive-t-on à la base quaternaire, tandis que, dans celle des propylamines, on s'arrête à la tertiaire.

La tripropylamine se combine à froid déjà avec l'iodure de propyle, et elle refuse de s'unir à une température assez élevée avec le chlorure de propyle : il n'est donc pas étonnant que l'action du premier éther sur l'ammoniaque aqueuse aboutisse au tétrapropylammonium, et que celle du second n'aille pas au delà de la tripropylamine. Mais ici une question se soulève : n'y a-t-il pas une simple nuance d'aptitudes entre le chlorure et l'iodure propyliques,

---

[1] Équation (I), p. 452.

et ne peut-on espérer d'arriver au tétrapropylammonium à l'aide du premier éther?

D'une manière plus générale, *lorsqu'une amine et un éther se trouvent en présence sans se combiner, peut-on déterminer la combinaison en modifiant les conditions de température ou de proportion? ou bien y a-t-il une limite qu'on ne peut dépasser?*

Hofmann, après avoir obtenu l'iodure de tétréthylammonium, a reconnu, par l'expérience, que l'*éthylation* ne pouvait être poussée plus loin. Il fit bouillir une solution «*d'oxyde*» de tétréthylammonium avec de l'iodure d'éthyle, et il constata qu'il se formait de l'iodure de tétréthylammonium et de l'alcool, suivant l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az\text{-}OH + C^2H^5I = C^2H^5.OH + \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} AzI$$ [1].

Il en résulte, dit Hofmann, que « l'éthylation ne peut être amenée *ad infinitum* ».

« L'éthylation » s'arrête, parce qu'une nouvelle réaction s'accomplit : l'éther est saponifié par la base. J'ai trouvé que, dans les autres séries, il y a aussi, à la progression des amines, une limite, qui est déterminée par de nouvelles réactions. Quand on veut dépasser cette limite, l'amine se reproduit à l'état de sel, ou même elle rétrograde. Hofmann avait déjà constaté quelques cas de reproduction, mais sans les expliquer [2].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 131. Je traduis en notation atomique.

(2) En traitant la diéthylaniline par le bromure d'éthyle, il observa, même « avec des substances parfaitement sèches » à 100°, la formation d'une petite quantité « d'hydrobromate de la base ». « La formation de l'hydrobromate semble nécessiter quelques recherches pour pouvoir s'ex-

Reimer a vu nettement que la triisobutylamine et le bromure d'isobutyle donnent du bromhydrate de triisobutylamine et de l'isobutylène; mais ni l'un ni l'autre n'avaient observé dans ces circonstances de phénomènes de rétrogradation. La rétrogradation des amines a été étudiée dans des conditions différentes de celles où je me suis placé. Hofmann a examiné les produits formés dans la distillation des hydrates d'ammoniums quaternaires et des sels haloïdes d'ammoniums des quatre ordres.

L'hydrate de tétréthylammonium se décompose en « triéthylamine, en eau et en éthylène ». L'iodure de tétréthylammonium se décompose en triéthylamine et iodure d'éthyle.

Hofmann fait ressortir la différence des deux modes de décomposition.

« Si, dit-il, la décomposition par la chaleur de l'*oxyde* de tétréthylammonium était parfaitement semblable à celle de l'iodure, on s'attendrait à voir la première se séparer en triéthylamine et en oxyde d'éthyle. »

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzI = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az + C^4H^5I \text{ (1)},$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzO = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az + C^4H^5.$$

En considérant l'hydrate et non « l'oxyde » de l'ammo-

---

pliquer convenablement ». (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 100.)

En se servant d'iodure d'éthyle, il a obtenu de l'iodure de phénylotriéthylammonium et un peu d'iodhydrate de diéthylaniline (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 142).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 123 et 124. Je transcris, en conservant la notation, pour que la comparaison soit plus facile.

nium quaternaire, nous dirons que, pour l'analogie, il faudrait que la décomposition s'effectuàt en amine tertiaire et alcool. C'est, en effet, ce qui arrive, *par exception*, dans la série méthylique

$$\underbrace{HO.Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrate de tétraméthyl-ammonium.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{CH^3.OH.}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

Quelques années plus tard, Hofmann annonça que, par la distillation, « les sels des ammoniums tertiaires, secondaires et même primaires, éprouvent sous l'influence de la chaleur un dédoublement analogue » à celui des sels d'ammoniums quaternaires ([1]).

$$« \underbrace{[(C^2H^5)^4Az]Cl}_{\text{Chlorure de tétréthyl-ammonium.}} = \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{(C^2H^5)^3Az.}_{\text{Triéthyl-amine.}}$$

$$[(C^2H^5)^3HAz]Cl = \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{(C^2H^5)^2HAz.}_{\text{Diéthylamine.}}$$

.... »

Mais les « réactions descendantes » sont loin d'être « aussi nettes que l'indiquent les formules ».

« Ainsi il peut arriver qu'une portion du sel se sublime sans décomposition, ou que les produits de la réaction, séparés un instant, se reconstituent dans le récipient, ou enfin, si la température est trop élevée, qu'une portion du

---

([1]) *Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 594, 1er juin 1860; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 370.

chlorure d'éthyle se décompose en éthylène et en acide chlorhydrique. »

J'ai eu occasion de distiller de l'iodure de tétramylammonium et j'ai parfaitement reconnu, dans le produit distillé, de la triamyline. J'ai distillé aussi incidemment du chlorhydrate de tribenzylamine, et il a passé une benzylamine liquide, que j'ai transformée en chlorhydrate et que j'ai séparée ainsi du chlorure de benzyle qui l'accompagnait.

Les résultats obtenus en vases clos sont très différents.

En chauffant en tube scellé, vers 180°, du chlorure d'amyle et de la triamylamine en *proportion équimoléculaire*, j'ai transformé entièrement les deux corps en chlorhydrate de triamylamine et amylène.

Si j'avais chauffé directement du chlorure de tétramylammonium, et qu'il se fût dédoublé d'abord en triamylamine et chlorure d'amyle, les produits définitifs eussent été les mêmes. L'équation qui exprime la rétrogradation du chlorure de tétramylammonium en *vase clos* est donc

$$\underbrace{ClAz(C^5H^{11})^4}_{\text{Chlorure de tétramylammonium.}} = \underbrace{HCl, Az(C^5H^{11})^3}_{\text{Chlorhydrate de triamylamine.}} + \underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène.}}.$$

En chauffant en tube scellé du chlorure d'isobutyle et de la diisobutylamine à partir de 80°, j'ai reconnu qu'il se formait du chlorhydrate de diisobutylamine. A 180°, la transformation en chlorhydrate de diisobutylamine et isobutylène était complète. Je ne doutai pas que le chlorure de tétraisobutylammonium, s'il existait, pût être dédoublé en chlorhydrate de triisobutylamine et isobutylène; mais il fallait que le chlorhydrate de triisobutylamine se fût décomposé, à son tour, en chlorhydrate de diisobutylamine et isobutylène.

J'ai constaté, par une expérience directe, que cette décomposition avait lieu effectivement

$$\underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^3}_{\text{Chlorhydrate de triisobutylamine.}} = \underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Chlorhydrate de diisobutylamine.}} + \underbrace{C^4H^8}_{\text{Isobutylène.}}$$

Il y a ici analogie avec la rétrogradation des hydrates d'ammoniums quaternaires. Des deux parts, il se produit le même carbure C^nH^{2n}, et la base rétrogradée se trouve au même état que la base rétrogradante, à l'état de sel, quand on part d'un sel; à l'état d'hydrate, si l'on veut, quand on part d'un hydrate.

On peut supposer que la décomposition d'un sel d'ammonium s'effectue, au premier moment, en amine et éther. Si l'on tient compte de la dissociation des éthers en hydracides et carbures C^nH^{2n}, à des températures même assez faibles, on peut concevoir que l'hydracide vienne constamment saturer l'amine. Les réactions s'effectuant en vase clos, les produits iront en s'accumulant, et l'on ne trouvera à la fin que le sel d'amine et le carbure.

Ce raisonnement a sa contre-partie.

Les températures auxquelles se produisent les phénomènes de rétrogradation entre amines et éthers diffèrent peu de celles où les mêmes amines se forment; elles leur sont quelquefois supérieures, quelquefois inférieures.

Si l'on admet qu'il y ait dissociation *préalable* de l'éther dans un cas, il faut aussi l'admettre dans l'autre. Mais alors l'hydracide se fixera sur l'ammoniaque, et, pour qu'il y ait formation d'une amine, *il faudra que le carbure se fixe à son tour sur le sel ammoniac*. C'est là, en effet, la théorie que M. Berthelot a proposée, mais dans des conditions très différentes (1).

(1) *Formation des éthylamines par le sel ammoniac et l'alcool à haute température* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 53).

Je ne crois donc pas, soit dans la rétrogradation, soit dans la progression, qu'une température peu élevée exerce sur l'éther seul une action modificatrice qui décide des transformations futures.

J'ai souvent remarqué que la rétrogradation s'accomplit plus facilement et plus rapidement que la progression.

Si l'affinité de l'amine pour l'éther est prononcée, il y a simplement union; si la combinaison ne peut s'effectuer et qu'on élève la température, il y a union avec élimination d'un carbure, et l'amine se reproduit à l'état de sel; si l'énergie développée ainsi est trop faible, l'amine rétrograde, et la proportion de carbure éliminé double.

A chaque température s'effectue la transformation qui correspond au maximum d'énergie.

Quand on s'en tient au résultat brut, on voit que, dans le cas où il y a rétrogradation, la moitié du carbure se trouvait primitivement dans l'amine. Se peut-il qu'il vienne directement de l'amine? L'amine et l'éther perdraient-ils chacun une molécule de carbure pour que l'union des deux résidus s'effectue?

$$\underbrace{Az(C^4H^9)^2H}_{\text{Diisobutylamine.}} + HCl = \underbrace{HCl, Az(C^4H^9)^2H.}_{\text{Chlorhydrate de diisobutylamine.}}$$

Ce mode de réaction peut être admis ou rejeté suivant l'idée qu'on se fait de la constitution des amines. Et c'est ici le lieu d'exposer rapidement l'histoire des doctrines relatives à ce sujet.

Dès la découverte des alcaloïdes végétaux, on remarqua leur frappante analogie avec l'ammoniaque. Berzélius les considéra comme des radicaux organiques *conjugués* à de l'ammoniaque ($XAzH^3$), de telle façon que le caractère distinctif de l'ammoniaque n'ait subi que de légères modifications.

D'après Liebig, l'ammoniaque n'existerait pas toute

formée, et les alcaloïdes résulteraient de l'union du résidu amidogène avec un autre radical ($AzH^2.Y$).

Wurtz, en découvrant les ammoniaques composées, fit voir qu'elles représentaient de l'ammoniaque dans laquelle un radical alcoolique C^nH^{2n+1} remplaçait un atome d'hydrogène.

Sous cette forme, la théorie des amines permettait de prévoir le remplacement des deux autres atomes d'hydrogène, et c'est ce que réalisa Hofmann. Quelque temps après, il obtint les bases « non volatiles » et le type « ammonium » se trouva confirmé.

Hofmann interpréta ces résultats dans ce qu'on peut appeler, avec M. Berthelot, *la théorie de l'éthyle*. Il admit seulement que l'hypothèse de Berzélius pouvait s'appliquer à des alcaloïdes naturels mal connus.

Würtz analysa longuement la théorie des ammoniaques conjuguées, et la prit en sérieuse considération, quoique l'interprétation qu'il avait développée lui-même expliquât parfaitement tous les faits observés et obtînt la préférence.

Le débat fut rouvert par M. Berthelot.

M. Berthelot (1) avait remarqué qu'en chauffant de l'alcool avec du chlorure de calcium il se formait de l'oxyde d'éthyle, et, à une température plus élevée, de l'éthylène. Il se proposa de préparer les « alcalis éthyliques » en fixant l'éthylène « naissant » sur un sel ammoniacal. A cet effet, il chauffa du chlorhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque avec de l'alcool à des températures croissantes (2). « Huit jours de contact à 100°, dit-il, entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque ne fournissent aucun résultat; à 250° l'action n'est pas plus prononcée; à 300° l'action éthérifiante commence à se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 63.
(2) *Ibid.*, p. 66 et 67.

développer ([1]), mais la production des alcalis est nulle avec le chlorhydrate d'ammoniaque..... Ce ne fut que vers 360° que la production des alcalis commença à s'accomplir; à 400° cette production s'effectue avec facilité : une heure de contact suffit pour obtenir leurs chlorhydrates en quantité notable. » M. Berthelot fit remarquer que les phénomènes d'un certain ordre peuvent avoir une même « physionomie », et ceux d'un autre ordre, une « physionomie » différente. Ses propres expériences lui paraissaient d'accord avec la théorie de l'éthylène : cela ne diminuait pas le crédit que la théorie de l'éthyle devait aux travaux d'Hofmann et de Wurtz.

D'ailleurs, comme l'a dit Wurtz, la constitution que nous prêtons aux amines dépend de celle que nous attribuons aux alcools et aux éthers.

Certaines réactions mettent en évidence, dans les éthers, l'éthyle et ses homologues; d'autres, l'éthylène et ses homologues. De même, la formation des amines nous paraît s'accorder avec la théorie de l'éthyle, et leur rétrogradation en vase clos, avec celle de l'éthylène.

Mais quelle que soit la vue théorique adoptée, il n'en faut pas moins tenir compte du fait de la production du carbure. Ce fait est un indice qui marque la limite de la progression de l'amine.

Dans la série isobutylique, les éthers chlorhydrique et iodhydrique ne conduisent pas au delà de la base tertiaire. N'y aura-t-il pas d'autres séries où l'on arrivera seulement aux amines secondaires et peut-être aux amines primaires? Et alors ne peut-il se faire que, au lieu d'apparaître à la fin,

([1]) D'après les expériences de Reynoso, la production de l'oxyde d'éthyle résulte de l'action de l'alcool sur une petite quantité de chlorure d'éthyle, qui se régénère indéfiniment. Ce chlorure d'éthyle pourrait réagir sur l'ammoniaque, mais M. Berthelot a constaté que ce n'est pas à ce moment que se forment les alcalis éthyliques, mais seulement lorsque la température atteint la valeur qui correspond à la production de l'éthylène.

le carbure diatomique se développe pendant tout le cours de la préparation? Cette hypothèse se réalisera d'une manière très apparente, avec les caprylamines dans la série grasse, et les styrolylamines dans la série aromatique.

Les vues générales qui viennent d'être consignées simplifieront l'exposé des expériences particulières, et permettront de les classer non d'après leur ordre chronologique, mais d'après les règles de l'homologie et de la division employée en Chimie organique.

I. Dans la première Partie, j'exposerai mes expériences sur la préparation des amines et les modifications ou les précautions que j'ai cru devoir apporter dans la préparation des éthers qui me servaient de matière première. Je les ai fait agir sur l'ammoniaque ou sur les amines pures, généralement en proportion équimoléculaire, pour me trouver dans les conditions exprimées par les équations d'Hofmann. Je me suis presque toujours servi, et pour plusieurs motifs, d'ammoniaque en solution aqueuse très concentrée ($1^{cc} = 0^{g},78$ d'acide sulfurique).

II. Dans la deuxième Partie, je rendrai particulièrement compte des procédés de séparation que j'ai employés pour les isobutylamines, et j'ajouterai mes observations sur la séparation des amines en général.

III. Dans la troisième Partie, je ferai l'exposé de l'action des éthers sur les amines pures, action dont le résultat est tantôt une progression, tantôt une reproduction ou même une rétrogradation. S'il y a progression, je ferai voir que la nouvelle base, quand ce n'est pas un ammonium quaternaire, se trouve à l'état libre, tandis que la base primitive est à l'état de sel. S'il n'y a pas progression, je mettrai en évidence, quand ce sera possible, la formation corrélative d'un carbure diatomique.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES AMINES.

ÉTHYLAMINES.

HISTORIQUE.

La monoéthylamine a été découverte par Wurtz, en distillant avec de la potasse un mélange de cyanate et de cyanurate d'éthyle. Il l'a également obtenue, à cette époque, en traitant l'éthylurée par la potasse [1].

Hofmann a obtenu les trois éthylamines, par une suite d'opérations séparées, avec le bromure d'éthyle et l'ammoniaque [2]. Il a reconnu que l'éther iodhydrique donnait naissance, dans une même opération, aux sels des quatre éthylammoniums [3].

Juncadella [4] a obtenu principalement la monoéthylamine avec l'azotate d'éthyle et l'ammoniaque en solution alcoolique.

Carey-Lea [5] a préparé les éthylamines primaire et secondaire, dans une même opération, avec l'azotate d'éthyle et l'ammoniaque aqueuse. Il a préparé la triéthylamine, dans une seconde opération, à l'aide des produits de la première.

Hofmann [6] a obtenu les trois éthylamines en parties

---

(1) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 222 et 323; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 467.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 109.

(3) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p, 66; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 246.

(4) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342.

(5) *Chem. News*, août 1862. *Répertoire de Chimie pure*, p. 446; 1862.

(6) *Deuts. Chem. Gesellsch.*, t. III, p. 109; 1870.

à peu près égales, en traitant par l'ammoniaque les produits volatils obtenus dans la préparation du choral, et qui sont constitués surtout par du chlorure d'éthyle.

MM. Duvillier et Buisine ont obtenu principalement la mono- et la diéthylamine en chauffant à 100°, en vase clos, le chlorure d'éthyle avec l'ammoniaque alcoolique.

Ils opéraient en proportion équimoléculaire [1].

Mes expériences, dans d'autres séries, m'avaient appris que l'action des éthers chlorhydriques sur l'ammoniaque aqueuse conduisait à des amines libres. J'ai voulu voir si l'état de liberté pouvait se présenter aussi dans la préparation des éthylamines. J'attribuais la production des amines libres à la propriété qu'a l'ammoniaque de les déplacer de leurs sels. Cette propriété est très sensible chez la tripropylamine; la di- et la tri-isobutylamine; la di- et la triamylamine, etc. Dès qu'une goutte d'ammoniaque tombe dans une solution aqueuse de leurs sels, elle produit une émulsion, et bientôt la base libre, insoluble, apparaît en couche surnageante. La potasse n'exerce pas une action plus rapide, et il m'a paru que le pouvoir de déplacement de l'ammoniaque, comme celui de la potasse, tient surtout à une supériorité d'énergie basique à l'égard des bases déplacées. Cette supériorité relative, qui varie avec l'amine, dépend aussi de l'acide avec lequel l'amine est combinée. En général, l'affinité d'une amine décroît de l'acide iodhydrique à l'acide bromhydrique et à l'acide chlorhydrique, et elle change d'un acide minéral à un acide organique. J'ai constaté que l'ammoniaque déplace l'éthylamine de son oxalate avec la plus grande facilité, dans une liqueur aqueuse ou alcoolique. Il est vrai que l'oxalate d'ammoniaque est presque insoluble dans l'alcool, mais il est plus soluble dans l'eau que

---

[1] *Mémoire sur la séparation des ammoniaques composées* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 289; 1881).

l'oxalate d'éthylamine ; le partage me paraît donc dû à un jeu d'affinités plutôt qu'à une différence de solubilités. Le bromhydrate d'éthylamine, en *solution alcoolique*, ne m'a point donné de précipité par addition d'ammoniaque.

Avec le chlorhydrate d'éthylamine, j'ai obtenu, après un certain temps, un précipité de sel ammoniac.

Avec le chlorhydrate de diéthylamine, il s'est formé un précipité abondant, dès l'abord.

C'est ce qui importe pour la production de la base tertiaire. En effet, quand bien même la base primaire aurait plus d'affinité pour l'acide, l'excès d'ammoniaque détermine le partage ([1]). Au début de l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, il se forme du chlorhydrate d'éthylamine qui se trouve en présence d'un grand excès d'ammoniaque.

Une partie de l'éthylamine devient libre et, en se *combinant* avec le chlorure d'éthyle, donne du chlorhydrate de diéthylamine.

La diéthylamine est déplacée à son tour par l'ammoniaque, et avec beaucoup plus de facilité.

(Dans l'expérience que j'ai rapportée plus haut, j'avais employé le chlorhydrate de diéthylamine en proportion équivalente.)

La diéthylamine devenue libre donnera de la triéthylamine, qui sera libre à son tour et qui restera telle, si le chlorure d'éthyle est épuisé, ou si l'action s'arrête dans les conditions de l'expérience.

Préparation du chlorure d'éthyle. — Il m'était facile de préparer le chlorure d'éthyle pur par les procédés ordinaires.

Mais j'ai trouvé intéressant, au point de vue théorique,

([1]) Depuis longtemps Wurtz avait annoncé (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 472) que l'éthylamine déplace l'ammoniaque, mais réciproquement l'ammoniaque déplace l'éthylamine.

d'examiner si les modifications que j'avais apportées dans d'autres séries n'avaient pas ici leur raison d'être. C'est ce qui arrive effectivement ([1]).

Préparation des éthylamines par le chlorure d'éthyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — J'ai opéré d'abord dans un grand matras. J'ai chauffé avec précaution pendant douze heures, à 50°-60°. Il restait une couche surnageante analogue à celle que j'avais observée, pour la première fois, dans la préparation des isobutylamines, mais plus petite.

En outre, quoique la solution aqueuse ait été au maximum de concentration, je ne vis point de cristaux de sel ammoniac.

Je chauffai à 80°-90°. Le volume de la couche surnageante resta le même. Un équilibre paraissait s'être établi.

Je séparai la couche surnageante. Son volume était le $\frac{1}{3}$ du volume primitif de l'éther. Elle était très alcaline au tournesol, sans néanmoins contenir une grande proportion de base. Je la neutralisai par l'acide chlorhydrique et évaporai. Le résidu se composait d'aiguilles de chlorhydrate de triéthylamine, avec des grains cristallins de sel ammoniac. Je lavai à l'alcool, et transformai la portion soluble en chloroplatinates. Je repris par l'eau. Le chloplatinate d'ammoniaque fut séparé; celui de triéthylamine, $PtCl^4, 2HCl Az(C^2H^5)^3$, se déposa par concentration.

A l'analyse, $0^{gr},661$ ont fourni :

Platine........................ $0^{gr},213$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt......................	32,22	32,19

L'eau de lavage éthérée a donné quelques beaux rhom-

([1]) Voir, pour les détails, la préparation du chlorure d'isobutyle, p. 41.

bes, forme qui, d'après Hofmann, appartient au chloroplatinate de triéthylamine.

Dans l'ensemble des produits de l'opération, la triéthylamine n'était qu'en proportion assez petite ; la monoéthylamine et la diéthylamine dominaient, et elles se trouvaient à l'état de sels.

Je recommençai l'expérience dans de simples tubes, pour réduire l'espace froid occupé par les vapeurs du chlorure d'éthyle. En repassant par les mêmes températures, j'observai les mêmes apparences. Mais, en allant à 140°, j'ai vu la couche surnageante diminuer progressivement. Cette température ayant été maintenue pendant vingt-quatre heures, la couche aqueuse s'est remplie à froid de cristaux de sel ammoniac.

J'ai chauffé jusqu'à 150°. Le dépôt de sel ammoniac persistait en partie à chaud. La couche surnageante a disparu, puis réapparu à froid. Le chlorure d'éthyle qui restait se réduisait entièrement en vapeur à chaud.

Il était accompagné d'un peu de triéthylamine. Il restait aussi une toute petite quantité d'ammoniaque.

La liqueur a été concentrée et le résidu repris par l'alcool, pour séparer le sel ammoniac. La partie soluble, additionnée de potasse, a donné à la distillation presque uniquement de la monoéthylamine, qui a été transformée en oxamide. La liqueur alcaline qui restait a été neutralisée et concentrée ; le résidu, repris par l'alcool, a abandonné une quantité considérable de chlorure de tétréthylammonium. Ce sel a été transformé en beaux octaèdres de chloroplatinate $PtCl^4, 2ClAz(C^2H^5)^4$.

A l'analyse, $0^{gr},574$ ont donné

Platine........................ $0^{gr},169$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt........................	29,44	29,51

En somme, les chlorures de tétra- et de monoéthylammonium dominent de beaucoup ; ceux des bases secondaire et tertiaire font presque entièrement défaut. Ces résultats, sans être complètement élucidés par les équations simultanées d'Hofmann, sont du moins numériquement d'accord avec elles.

La petite quantité de triéthylamine libre, qui reste à la fin, peut être mise sur le compte d'une influence secondaire. Néanmoins, je ne pense pas que le chlorure d'éthyle agisse sur des nombres différents de molécules d'ammoniaque, pour donner, d'une seule fois, tous les produits. Je pense qu'il y a progression graduelle.

En effet, si la triéthylamine, qu'on peut isoler en interrompant l'opération à 80°, a disparu à 150°, et qu'on trouve à sa place du chlorure de tétréthylammonium, c'est que ce dernier corps résulte de la transformation de la triéthylamine. On a vu de plus qu'au moment de l'interruption j'avais trouvé une grande quantité de chlorhydrate de diéthylamine, et qu'à la fin ce sel a presque complètement disparu. Il a donc été transformé, lui aussi. D'après mes expériences directes sur le déplacement de la diéthylamine, je suis fondé à croire que, dans l'opération même, cette base a été déplacée et s'est ensuite transformée en triéthylamine.

Quant à la monoéthylamine, j'ai montré qu'elle retient bien plus énergiquement l'acide chlorhydrique que ne le fait la diéthylamine. Elle diminue constamment par sa transformation en base secondaire, mais elle augmente constamment aussi par la transformation de l'ammoniaque en base primaire. C'est ainsi que, au moment où l'ammoniaque et l'éther sont épuisés, on ne trouve plus que les termes extrêmes des actions multiples qui se sont succédé.

C'est la première fois que le chlorure de tétréthylammonium a été produit en abondance par l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque.

Grove [1], le premier, a signalé ce chlorure, mais il ne l'a obtenu qu'en petite quantité.

MM. Duvillier et Buisine, en se servant d'ammoniaque *en solution alcoolique,* ont également trouvé, en opérant à 100°, du chlorure de tétréthylammonium, en très petite quantité.

Le produit qu'ils obtenaient se composait surtout de chlorhydrates de mono- et de diéthylamine, en parties à peu près égales.

C'est aussi la composition du produit qui est formé dans mon expérience, lorsque l'action est interrompue à 80°. La production abondante de chlorure de tétréthylammonium ne tient donc pas à une influence spécifique et mystérieuse de l'eau. Le rôle de l'eau est purement mécanique. Ce caractère est très apparent lorsque les amines y sont insolubles ; mais il doit se conserver encore ici.

La triéthylamine est dissoute de préférence dans le chlorure d'éthyle ; l'ammoniaque est retenue par l'eau. L'intimité du contact compense, et au delà, l'infériorité d'énergie basique. En solution alcoolique, au contraire, aucune base ne se trouve *physiquement* favorisée, et il est difficile de régler, dans telle ou telle direction, le jeu des énergies chimiques.

PROPYLAMINES.

HISTORIQUE.

La propylamine a été obtenue d'abord par Mendius [2], qui hydrogéna le propionitrile, et par M. Silva, qui employa l'action de la potasse sur le cyanate et le cyanurate de propyle [3].

---

[1] *Chemical Society, Quarterly journal*, t. XIII, p. 331 ; 1861.
[2] *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXI, p. 129.
[3] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXIX, p. 473.

Hofmann la prépara, en faisant agir la potasse sur un mélange de brome et d'amide butyrique.

Dans un travail récent, M. Vincent [1] a chauffé « en matras scellé un mélange de 1 partie d'iodure de propyle et de $1^p,5$ d'alcool saturé de gaz ammoniac ». Après avoir décomposé le « produit salin » par la potasse, il a obtenu un mélange « des trois propylamines contenant peu de tripropylamine ». Il a isolé la base primaire à l'état d'oxamide; la secondaire, à l'état de nitrosodipropylamine $Az(C^3H^7)^2(AzO)$; la tertiaire, à l'état de sulfate. Enfin il a déterminé « les constantes physiques » des trois propylamines.

J'ai préparé les propylamines, en même temps que les amylamines, à l'aide des éthers chlorhydriques, pour reconnaître s'il se produirait en abondance des bases libres, comme je l'avais constaté dans la série isobutylique.

Préparation du chlorure de propyle [2]. — Pour avoir cet éther pur, il suffit de laver à l'eau, qui dissout l'alcool propylique.

Préparation des propylamines par le chlorure de propyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — La réaction s'effectue, au commencement du moins, avec beaucoup plus de facilité que dans la série isobutylique. J'ai chauffé avec précaution, de 100° à 140°, pendant six heures. Par refroidissement, la couche aqueuse se remplit de cristaux de sel ammoniac, qui finissent par se tasser. Je continue l'opération, à 150°, pendant douze heures. On distingue nettement, à chaud, deux couches; mais, dès qu'on laisse refroidir, la surface de séparation est masquée par le sel ammoniac, qui déborde dans la couche supérieure. Cependant le titrage montre qu'il reste encore une quantité notable d'ammoniaque. J'élève la tempéra-

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

[2] Voir la préparation du chlorure d'isobutyle, p. 41.

ture à 160°. La couche aqueuse donne, au titrage,

$1^{cc} = 0^{gr},015$ d'acide sulfurique.

La couche surnageante est réduite à la moitié du volume primitif du chlorure de propyle.

Cette couche est lavée à l'eau, sans diminuer sensiblement de volume. Elle est séchée, puis distillée. Un peu moins de la moitié passe avant 120° : c'est surtout du chlorure de propyle. La température s'élève brusquement à 150°, et arrive bientôt à 157°, qui est le point d'ébullition de la tripropylamine, déterminé par M. Vincent [1].

Cette dernière portion fournit un chlorhydrate très soluble, en belles aiguilles; et un chloroplatinate, peu soluble, $PtCl^4, 2HClAz(C^3H^7)^3$, en belles tables parallélogrammes.

A l'analyse, $0^{gr},814$ ont donné :

Platine........................ $0^{gr},230$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt.....................	28,25	28,32

C'est la première fois que la tripropylamine a été produite en si grande proportion. Sa prédominance est due aux transformations des deux autres propylamines. La proportion de la base secondaire est plus faible que chez les isobutylamines. La base primaire, qui est à l'état de sel, est au contraire plus abondante.

Contrairement à ce qui arrive pour les éthylamines, il est impossible de pousser l'action de l'éther chlorhydrique jusqu'à la production de la base quaternaire. Il reste du chlorure de propyle avec la tripropylamine, et les deux corps ne se combinent pas. Si l'on veut dépasser la limite atteinte, on développe de nouvelles réactions, qui seront décrites dans la troisième Partie de ce travail.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

J'ai recherché si l'iodure de propyle, avec l'ammoniaque aqueuse, pouvait donner des propylamines libres en abondance, ou s'il permettait d'obtenir l'iodure de tétrapropylammonium et les iodhydrates des autres bases.

Préparation de l'iodure de propyle. — J'avais eu occasion de préparer, plusieurs fois, l'iodure d'éthyle par le procédé de Personne, avec des nombres qui assuraient un très bon rendement. J'ai employé les mêmes données, en remplaçant l'alcool ordinaire par une quantité équivalente d'alcool propylique, savoir :

Alcool propylique	83cc
Phosphore rouge............	10gr
Iode	100gr [1]

Préparation des propylammoniums par l'iodure de propyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant trois heures à 100° - 120°. Après refroidissement, j'aperçois quelques cristaux cubiques d'iodure d'ammonium, dans la couche inférieure. La couche supérieure est constituée par des propylamines libres, formant, avec l'iodure de propyle, un mélange moins dense que l'eau. Je porte la température à 150°, et je la maintiens pendant dix heures. Il reste une petite couche huileuse, qui forme une croûte par refroidissement : c'est de l'iodure de tétrapropylammonium.

La réaction est complète : l'iodure de propyle est épuisé, comme l'ammoniaque.

Le produit est additionné d'un excès de potasse ; il se rassemble d'abord une couche huileuse, puis de fines aiguilles très déliées, d'iodure de tétrapropylammonium. C'est une propriété assez générale des iodures d'ammoniums quaternaires, d'être peu solubles dans les

---

(1) Voir la préparation de l'iodure d'isobutyle. Il suffit ici de laver à l'eau pour éliminer l'alcool.

dissolutions de potasse; ils y cristallisent plus facilement que dans l'eau, et il est commode de les isoler ainsi, quand on le peut ([1]). La liqueur huileuse qui im-

---

([1]) La propriété qu'ont les sels d'ammoniums quaternaires de résister à l'action de la potasse est d'une grande importance sous le rapport qualitatif. Aussi il me paraît très utile de confirmer ou d'infirmer les appréciations contradictoires qui sont portées sur ce point.

En exposant le procédé de séparation des éthylamines, Hofmann rappelle que l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle donne naissance aux cinq iodures que l'on connaît, et il ajoute (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 246; 1861) :

« Ce mélange d'iodures, lorsqu'il est soumis à l'action de la potasse, donne de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine, l'*hydrate de tétréthylammonium qui est mis en liberté* se dédoublant en éthylène, en triéthylamine et en eau. » Dans son étude récente sur les propylamines, M. Vincent (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208) rappelle que « Rœmer a obtenu la tripropylamine, en dédoublant *l'iodure de tétrapropylammonium par l'action de la potasse.* »

Il semble donc, d'après ces affirmations, que la potasse puisse effectivement décomposer les sels d'ammoniums quaternaires.

Cependant on se sent mieux persuadé par la description minutieuse qu'Hofmann a d'abord faite de l'iodure de tétréthylammonium (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 114).

« L'iodure, dit-il, fut alors distillé avec une dissolution très concentrée de potasse durant plusieurs jours; mais, pendant ce temps, il ne passa que de l'eau; la dissolution qui resta dans la cornue se solidifia, par le refroidissement, en cristaux de l'iodure non transformé. Quand la dissolution de l'iodure dans la potasse devint très concentrée, elle se sépara en deux couches, une aqueuse et une autre huileuse qui flottait à la surface. Mais même alors aucune décomposition n'eut lieu, la couche huileuse se solidifiant, par le refroidissement, en une croûte cristallisée d'iodure non altéré. Ce fut seulement quand le liquide fut évaporé à sec qu'un changement se manifesta, mais alors le changement ne fut pas dû davantage à l'action de la *potasse* qu'à l'influence de la *chaleur*, et ne différa en aucune façon de la décomposition que subissent les cristaux lorsqu'on les chauffe seuls. »

Il est donc formellement indiqué ici que l'iodure de tétréthylammonium est décomposé par la chaleur et non par la potasse. Il est possible cependant que la potasse ait une action, mais une action qui s'exercerait sur certains produits de la rétrogradation. L'étude complète de tous les produits formés dans la distillation des sels d'ammoniums permettra de résoudre la difficulté. Comme cette étude promet d'être très intéressante, je la réserve pour un autre Mémoire.

prégnait les aiguilles d'iodure de tétrapropylammonium a été séparée par pression, puis lavée à l'eau. Elle se composait surtout de dipropylamine.

La liqueur alcaline qui contenait les bases solubles et l'iodure de potassium a été distillée; les bases recueillies ont été saturées par l'acide chlorhydrique; le résidu, repris par l'alcool, a abandonné de belles paillettes carrées de chlorhydrate de monopropylamine.

La liqueur d'où les bases avaient été chassées par la distillation a présenté, à la fin, une couche huileuse. Cette couche s'est solidifiée par refroidissement, et toute la solution s'est prise en masse. La substance a été lavée à l'eau, dissoute et recristallisée. C'était une seconde portion d'iodure de tétrapropylammonium, $IAz(C^3H^7)^4$.

A l'analyse, $0^{gr},362$ ont donné :

Iodure d'argent............... $0^{gr},273$,

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I....................	40,75	40,57

L'iodure de tétrapropylammonium est assez soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther.

Mais l'éther, en dissolvant des cristaux incolores, verdit, et abandonne une matière sirupeuse, accompagnant la masse principale inaltérée. En solution potassique concentrée, l'iodure de tétrapropylammoniun cristallise, par évaporation lente, en aiguilles prismatiques assez épaisses, d'un grand éclat et parfaitement hyalines.

Sous le rapport du résultat final, on voit combien l'action de l'iodure de propyle diffère de celle du chlorure : d'une part, on arrive à la base quaternaire, et les autres

bases sont à l'état de combinaison; d'autre part, l'action s'arrête à la tripropylamine, qui est libre, et forme le produit principal.

Le mécanisme des transformations est le même, mais les énergies mises en jeu sont différentes. La tripropylamine se combine aisément avec l'iodure de propyle, à froid déjà; elle refuse de *s'unir* au chlorure, même à chaud. C'est ce que je ferai ressortir dans la troisième Partie de ce travail.

ALLYLAMINES.

HISTORIQUE.

Les allylamines ont été principalement étudiées par MM. Cahours et Hofmann [1]. La monoallylamine a été trouvée dans les produits de l'action du cyanate d'allyle sur la potasse, et de l'iodure d'allyle sur l'ammoniaque.

« L'iodhydrate de diallylamine est au nombre des sels qui se forment par la digestion de l'allylamine impure avec l'iodure d'allyle ». La triallylamine a été préparée par la distillation sèche de l'hydrate de tétrallylammonium. L'iodure de tétrallylammonium a été préparé par l'action de l'iodure d'allyle sur l'ammoniaque à la température ordinaire. Il est très abondant.

Je me suis proposé de comparer l'action de l'iodure d'allyle à celle des iodures moins énergiques, en particulier à celle de l'iodure d'isobutyle, qui ne m'avait pas fourni, malgré toutes mes précautions, de base quaternaire. De plus, j'ai voulu rechercher s'il était possible d'isoler les allylamines, dont les sels accompagnaient l'iodure de tétrallylammonium.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 432.

Préparation de l'iodure d'allyle. — L'iodure d'allyle a été amené à l'état de pureté parfaite.

Préparation des allylammoniums par l'iodure d'allyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 100°. L'opération marche très rapidement. L'action est très énergique; en agitant un matras, il y a eu explosion. Après trois ou quatre heures, la couche surnageante a disparu. *A froid,* apparaît un dépôt très abondant de cristaux cubiques d'iodure d'ammonium. La liqueur qui baigne ces cristaux est brune; elle est sensiblement neutre; toute l'ammoniaque et tout l'éther ont réagi.

La liqueur brune est une dissolution concentrée d'iodures. J'y verse avec précaution un excès de potasse. Il se sépare immédiatement une couche surnageante, incolore, dans laquelle apparaissent des cristaux. Ces cristaux, comme l'ont montré MM. Cahours et Hofmann, sont de l'iodure de tétrallylammonium, peu soluble en présence de la potasse. La liqueur qui les baigne est une dissolution concentrée de la même substance, et j'aurais pu l'obtenir tout entière, bien cristallisée, par évaporation spontanée. Mais j'ai pensé qu'il devait y avoir, avec ce sel, des allylamines peu solubles aussi en liqueur alcaline. J'ai donc séparé la couche inférieure et conservé la portion surnageante. J'ai additionné d'eau cette portion, pour éliminer l'iodure de tétrallylammonium et celle des allylamines qui était encore capable de se dissoudre. Il est resté une petite couche surnageante, que j'ai lavée plusieurs fois à l'eau. Elle était très alcaline au papier de tournesol, je l'ai additionnée d'acide chlorhydrique concentré et de chlorure platinique très concentré aussi. J'ai obtenu de beaux cristaux aciculaires de chloroplatinate de triallylamine

$$PtCl^4, 2HCl\,Az(C^3H^5)^3.$$

A l'analyse, $0^{gr},672$ ont donné :

Platine.................... $0^{gr},193$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt...............	28,72	28,82

La liqueur qui renfermait l'iodure de tétrallylammonium a été étendue d'eau, et distillée à feu nu; il est passé, en petite quantité, de la diallylamine. La solution d'iodure de tétrallylammonium a été ensuite concentrée, après neutralisation d'une légère alcalinité. Il y a eu altération des cristaux, une partie de l'iode est devenue libre, et il s'est formé une matière noire et gluante. Pour rendre la substance propre à l'analyse, j'ai mis la base en liberté par l'oxyde d'argent. J'ai concentré au bain-marie, puis formé le chlorhydrate, qui est déliquescent, et le chloroplatinate qui est très peu soluble, $PtCl^4, 2Cl\,Az(C^3H^5)^4$.

A l'analyse, $0^{gr},475$ ont donné :

Platine.................... $0^{gr},1225$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt...............	25,79	25,81

La liqueur alcaline, obtenue au commencement du traitement des iodures par la potasse, a été, elle aussi, additionnée d'eau, et distillée à feu nu. Le liquide alcalin recueilli a été neutralisé par l'acide chlorhydrique, et évaporé. Le résidu, composé presque uniquement de sel ammoniac, a été repris par l'alcool. J'ai ainsi isolé un chlorhydrate qui, amené en solution aqueuse concentrée, et additionné de chlorure platinique très concentré, a fourni du chloroplatinate de monoallylamine. Ce sel, lavé

à l'éther, séché et repris par l'eau, cristallise en belles écailles jaunes

$$PtCl^4, 2HCl Az(C^3H^5)H^2.$$

A l'analyse, $0^{gr},606$ ont donné :

Platine.................... $0^{gr},2275$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Pt...............	37,54	37,57

En résumé, cette opération fournit les iodures des quatre allylammoniums, sans qu'il reste ni ammoniaque ni éther. Comme ces deux corps étaient en proportion exactement équivalente, c'est là un des exemples qui s'accordent parfaitement avec les équations simultanées d'Hofmann et qui sont le plus capables d'en suggérer l'idée.

Le produit dont l'importance quantitative efface tous les autres est l'iodure de tétrallylammonium. Celle des équations d'Hofmann qui représente sa formation est

$$4AzH^3 + 4IC^2H^5 = 3IHAzH^3 + IAz(C^3H^5)^4.$$

Cette équation montre que, en négligeant les autres termes, l'iodhydrate d'ammoniaque doit correspondre aux trois quarts de l'ammoniaque totale.

C'est le même rapport qui correspond à la production presque intégrale d'une base tertiaire libre; mais ici il y a cette différence, que l'éther doit être épuisé. En outre, relativement aux allylammoniums, l'iodure de la base quaternaire doit égaler, en poids, les trois quarts de l'iodhydrate d'ammoniaque. C'est, en effet, ce que j'ai constaté, avec un léger écart en moins.

Parfois, quand la base quaternaire se forme en abondance, la base primaire domine avec elle, et les bases intermédiaires sont comme effacées. Ici, la base primaire

a le sort des deux autres. Toutes les trois ont une grande aptitude à se *combiner* à l'iodure d'allyle, mais la base primaire doit retenir l'acide iodhydrique moins énergiquement que l'éthylamine ou la propylamine.

Cependant il est encore aisé de reconnaître la supériorité basique de la monoallylamine sur la di- et la triallylamine; son poids égale le double ou le triple de celui des deux autres.

ISOBUTYLAMINES,

DÉRIVÉES DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE PRIMAIRE.

$$\begin{matrix} H^3C \diagdown \\ H^3C \diagup \end{matrix} CH\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

Historique.

Wurtz [1], le premier, obtint la monoisobutylamine par la méthode générale dont la Chimie lui est redevable, c'est-à-dire en traitant un mélange de cyanate et de cyanurate d'isobutyle par la potasse.

Reimer [2] fit une étude d'ensemble sur les isobutylamines. Il chauffa, à 150°, du bromure d'isobutyle avec de l'ammoniaque en solution alcoolique.

Il obtint, de cette façon, les bromhydrates des trois bases, qu'il mit en liberté par l'action de la potasse.

La triisobutylamine ne se trouvait qu'en petite quantité. Reimer reprit le liquide alcalin qui passait au-dessus de 130° et le traita par le bromure d'isobutyle, de manière que le nouveau produit, décomposé par la potasse, donnât une base distillant à 177°-180°. C'était la triisobutylamine.

Reimer essaya de préparer le bromure de tétraisobutyl-

---

(1) *Mémoire sur l'alcool butylique de fermentation* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII, p. 164).

(2) *Sur quelques dérivés de l'alcool isobutylique* (*Deustch. chem. Gesellsch.*, p. 756; 1870).

ammonium, mais il n'obtint que du bromhydrate de triisobutylamine et de l'isobutylène, selon l'équation

$$\text{« } \underbrace{Az(C^4H^9)^3}_{\text{Triisobutylamine.}} + BrC^4H^9 = \underbrace{HBr, Az(C^4H^9)^3}_{\text{Bromhydrate de triisobutylamine.}} + \underbrace{C^4H^8}_{\text{Isobutylène.}} \text{ ».}$$

Préparation du chlorure d'isobutyle. — L'alcool isobutylique dont je me suis servi était un produit commercial excellent, distillant à 107°-108°.

J'ai d'abord employé, pour préparer le chlorure d'isobutyle, un des procédés que l'on trouve indiqués et qui consiste à chauffer, en vase clos, de l'alcool isobutylique saturé d'acide chlorhydrique.

J'avais eu soin de rendre la saturation aussi complète que possible; néanmoins l'éthérification était très lente à 100°; il fallait trois jours pour épuiser l'action de l'acide, et l'éther se trouvait mélangé d'une grande quantité d'alcool.

Cet alcool était très pénible à éliminer par une série de rectifications.

Après les recherches que j'effectuai dans la série amylique, je vis qu'il était très facile de rendre l'éthérification moins incomplète et plus rapide à l'aide d'une dose additionnelle d'acide chlorhydrique. En outre, le même acide devait servir à séparer parfaitement l'alcool de l'éther.

J'ai constaté que l'alcool isobutylique parfaitement saturé d'acide chlorhydrique donnait au titrage

$$1^{cc} = 0^{gr},36 \text{ d'acide sulfurique.}$$

Je n'avais pas mesuré le volume initial de l'alcool, mais on peut supposer que son augmentation est intermédiaire entre celles de l'alcool ordinaire et de l'alcool amylique, soit $\frac{2}{10}$; alors chaque centimètre cube d'alcool isobu-

tylique aura reçu la valeur de $0^{gr},43$ d'acide sulfurique; il lui en faudrait théoriquement $0^{gr},53$: il manque donc $0^{gr},1$, soit le quart de la quantité déjà introduite. Mais, pour reculer la limite de l'éthérification, il est nécessaire d'en ajouter davantage. Après plusieurs essais, j'ai reconnu qu'il était bon que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui restait à la fin titrât de $0^{gr},3$ à $0^{gr},4$ d'acide sulfurique par centimètre cube. La couche éthérée était alors sensiblement égale au volume primitif de l'alcool, et elle était complètement exempte d'alcool. Par lavage, avec son demi-volume d'acide chlorhydrique concentré, elle ne diminuait pas sensiblement. Le gaz acide chlorhydrique n'étant pas soluble dans l'éther exempt d'alcool, il n'était pas nécessaire de l'éliminer par une solution de carbonate de soude; un simple lavage à l'eau suffisait. L'absence d'alcool rendit également inutile l'emploi du chlorure de calcium comme desséchant. L'eau se sépara d'elle-même : il suffit de laisser les dernières gouttelettes se déposer sur les parois du récipient; en filtrant sur papier, l'éther passe seul et l'eau reste ([1]). Si alors on met le chlorure d'isobutyle en digestion avec du chlorure de calcium, on trouve, au bout d'un mois, que le chlorure de calcium est parfaitement intact.

J'ai rectifié le chlorure d'isobutyle, non plus pour éliminer l'alcool, mais pour séparer les produits de tête ou de queue qui résultent de sa transformation isomérique ou de son altération.

On sait, en effet, que les éthers simples de l'alcool isobutylique se transforment par l'action de la chaleur, dans une forte proportion, en éthers correspondants du triméthylcarbinol : ceux-ci bouillent à des températures inférieures; il se forme en outre des produits dont le point

---

([1]) J'ai souvent fait usage de ce mode de dessiccation *spontanée*.

d'ébullition s'élève continuellement. En chauffant du chlorure isobutylique en tube scellé à 200°, et distillant, j'ai trouvé un produit de queue qui passait au-dessus de 168°. J'ai constaté que des produits de ce genre se forment aussi à des températures moins élevées, et qu'ils augmentent avec le temps. Aussi convient-il de ne pas dépasser la température de 130° et de ne pas prolonger l'opération au delà de quelques heures.

Dans ces conditions, la rectification s'effectue très facilement, et le rendement en chlorure d'isobutyle, distillant à 68°-69°, est excellent.

En comprenant toutes les opérations préliminaires, il m'a suffi de trois jours pour obtenir 2^{lit} de cet éther à l'état de pureté. Je me suis servi de grands matras de Wurtz, qui ont très bien résisté.

Préparation des isobutylamines par le chlorure d'isobutyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — J'ai chauffé graduellement de 100°-150° pendant vingt-quatre heures. La couche surnageante de chlorure d'isobutyle avait peu diminué : mais la couche aqueuse était à moitié remplie de sel ammoniac. J'ai porté la température à 180° pendant vingt-quatre heures, la moitié des tubes ont fait explosion, mais les tubes qui restaient présentèrent, après refroidissement, un dépôt de sel ammoniac qui remplissait toute la couche aqueuse. La couche surnageante était réduite de $\frac{1}{3}$ environ. Pour mes premières recherches, j'ai poussé l'opération jusqu'à son extrême limite, conservant ainsi seulement la moitié des tubes. Il en résulta, comme je le reconnus plus tard, que la rectification s'accomplit d'une manière très nette et très propre à m'éclairer sur la nature des produits. Je recueillis en tout :

1° 520^{cc} d'une liqueur aqueuse non inflammable, laissant, par évaporation, un résidu abondant qui noircissait un peu par l'action de la chaleur ;

2° 510^{cc} d'un liquide inflammable, doué d'une odeur aromatique et nullement éthérée.

Ce liquide fut distillé. Il passa :

De	60° à 100°	90^{cc}
	100° à 125°	60^{cc}
	125° à 130°	115^{cc}

Puis la température s'est élevée subitement à 180°. En même temps, de légères paillettes, très brillantes, sont venues nager dans la liqueur. Celle-ci a été lavée à l'eau, séchée, puis soumise à la distillation. La température est montée à 186°, et il a passé 170^{cc} de 186° à 188°.

Or, Reimer indique que la monoisobutylamine bout à 62°-65, et la diisobutylamine, à 122°-125°.

Smidt et Sachleben donnent 185° pour point d'ébullition de la triisobutylamine. Il y avait une coïncidence frappante entre ces températures et celles qui correspondaient au fractionnement naturel du produit que j'avais examiné.

Je pris 40^{cc} de la portion 186°-188°, et les transformai en chlorhydrate et chloroplatinate.

J'obtins immédiatement un précipité de prismes orangés, pesant 20^{gr}, et qui fut reconnu, à l'analyse, pour du chloroplatinate de triisobutylamine pur. Il se forma, par évaporation lente, plusieurs dépôts successifs qui furent analysés de même, et trouvés aussi purs. Ce n'est qu'à la fin qu'il se déposa, à la fois, quelques décigrammes de chloroplatinates de tri- et de diisobutylamine. Ce dernier sel était d'ailleurs très facile à distinguer du premier, et pouvait être séparé à la main.

Ainsi la dernière portion, et la plus abondante, était de la triisobutylamine presque absolument pure.

La portion 125°-130°, reprise à part, distilla de 125°-186° ; elle contenait un peu de triisobutylamine, avec beaucoup de diisobutylamine.

Les autres portions contenaient encore de la diisobutylamine, avec du chlorure d'isobutyle et de l'alcool isobutylique. L'alcool provient d'une saponification partielle, et d'ailleurs très faible, de l'éther. On peut le mettre en évidence, en lavant l'éther retrouvé, avec de l'acide chlorhydrique concentré : l'éther diminue de $\frac{1}{10}$ environ, puis conserve son volume dans un nouveau lavage. L'influence saponifiante de l'eau n'est donc pas à redouter dans les conditions où j'ai opéré ; mais il faut se préoccuper, au plus haut point, de l'action de la triisobutylamine sur le chlorure d'isobutyle, action qui donne naissance, comme je le montrerai plus tard, à du chlorhydrate de diisobutylamine et à de l'isobutylène.

La couche aqueuse obtenue dans la préparation des isobutylamines était légèrement alcaline ; elle fut neutralisée par l'acide chlorhydrique et évaporée. Le résidu, débarrassé presque entièrement du sel ammoniac, à l'aide de l'alcool, fut traité par la potasse. Les bases, distillées, furent reçues dans l'eau ; la majeure partie entra en solution, c'était de la monoisobutylamine ; une petite portion demeura insoluble, c'était de la diisobutylamine.

Les procédés que j'ai employés pour la séparation des isobutylamines seront développés dans la partie de ce travail qui traite de la séparation des amines en général.

Les proportions que j'ai trouvées dans l'opération précédemment décrite sont :

	Parties.
Monoisobutylamine	1
Diisobutylamine	4
Triisobutylamine	5

Ces proportions changent avec la température.

Dans une autre préparation, j'ai évité d'aller au delà de 160°, pour empêcher que les tubes n'éclatent ([1]). J'ai trouvé beaucoup plus de diisobutylamine et de chlorure

([1]) Quelques-uns ont encore fait explosion.

isobutylique non transformé. Il m'a été beaucoup plus difficile de rectifier, et le fractionnement ne s'est pas fait aux mêmes températures. La différence des proportions relatives des bases et de l'*éther* tient évidemment à ce qu'une partie de la diisobutylamine, existant à 160°, est transformée en triisobutylamine, à une température plus élevée. C'est là un des nombreux exemples qui mettent en lumière le mécanisme des transformations successives par lequel s'accomplit la progression des amines.

La même suite de transformations s'accomplit en liqueur alcoolique, mais elle aboutit plus rapidement à la réaction mutuelle de la triisobutylamine et du chlorure d'isobutyle. Je m'en occuperai spécialement dans la troisième Partie de ce Mémoire.

Voici la description de quelques sels d'isobutylamines (¹).

Chlorhydrate de diisobutylamine $HCl, Az(C^4H^9)^2H$. — Dès qu'on verse un peu d'acide chlorhydrique concentré dans de la diisobutylamine, il se forme d'abondantes fumées, et des mamelons apparaissent. Lorsque la quantité d'acide est suffisante, la matière est prise en une masse solide.

Le chlorhydrate de diisobutylamine cristallisé se présente en lames ou en paillettes, comme le chlorhydrate de monoisobutylamine.

L'éclat, la transparence et l'état d'agrégation de ces paillettes varient avec le dissolvant.

Formées dans l'eau ou dans l'éther, elles sont très brillantes et diaphanes; déposées dans l'alcool ordinaire, elles ont un éclat modéré et une transparence faible; obtenues dans l'alcool isobutylique, elles deviennent, en séchant, d'une blancheur mate. Elles ont toujours un éclat gras.

(¹) Wurtz a déjà décrit le chlorhydrate, le chloroplatinate et le chloroaurate de mono-isobutylamine.

Reimer a produit le chloroplatinate de triisobutylamine, mais sans le décrire.

J'obtins ce sel, pour la première fois, en étudiant l'action de la triisobutylamine *pure* sur le chlorure d'isobutyle. Dans ces conditions, il est à peu près insoluble. Sa solubilité est relativement considérable dans l'alcool ordinaire et dans l'eau ; elle est très faible dans l'éther ordinaire.

1p de chlorhydrate de diisobutylamine se dissout :

	Parties.
A 15° dans eau	1,6
A 14° dans alcool ordinaire	1,8
A l'ébullition dans éther	620,0
A 15° dans éther	1350,0
A 15° dans mélange de 150cc éther pour 25cc alcool.	56,0

Le chlorhydrate de diisobutylamine se sublime assez rapidement dès 240°. Maintenu pendant quelque temps à 262°, il fond partiellement et répand l'odeur nettement prononcée des isobutylamines.

Porté brusquement à une température un peu supérieure à son point de fusion, il se liquéfie avec facilité, sans altération bien sensible.

Le chlorhydrate de diisobutylamine est une combinaison avantageuse à employer, pour séparer la diisobutylamine d'un peu de triisobutylamine. Quoique très soluble, il n'est pas déliquescent.

J'ai analysé plusieurs échantillons de provenances diverses, qui avaient été bien lavés à l'éther.

I. 0gr,509 ont donné 0gr,442 de chlorure d'argent.

II. 0gr,402 ont dégagé 31c,5 d'azote mesurés à 27° sous la pression corrigée de 756mm.

III. 0gr,300 ont produit 0gr,636 d'acide carbonique et 0gr,330 d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Cl	21,45	21,48
Az	8,60	8,45
C^8	57,82	58,01
H^{20}	12,22	12,08

Chloroplatinate de diisobutylamine

$PtCl^4, 2HClAz(C^4H^9)^2H.$

— Le chloroplatinate de diisobutylamine est beaucoup plus soluble que celui de triisobutylamine. En versant dans une solution alcoolique saturée de chlorhydrate de diisobutylamine pur une solution concentrée de chlorure platinique, j'ai constaté un dégagement notable de chaleur, mais sans voir de précipité. Le lendemain, il s'était déposé de longs prismes cannelés, d'un rouge sombre. Ces prismes, broyés et lavés dans l'éther, ont été séchés à 110°.

A l'analyse,

I. $0^{gr},526$ ont fourni $0^{gr},155$ de platine.

II. $0^{gr},812$ ont dégagé $30^{cc},5$ d'azote mesurés à 25° sous la pression corrigée de 757^{mm}.

III. $0^{gr},600$ ont produit $0^{gr},627$ d'acide carbonique et $0^{gr},330$ d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt	29,47	29,51
Cl^6	»	31,74
Az^2	4,17	4,17
C^{16}	28,50	28,61
H^{40}	6,11	5,96
		99,99

Chlorhydrate de triisobutylamine. — Le chlorhydrate de triisobutylamine se forme difficilement. Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans de la triisobutylamine, l'acide tombe au fond, et il faut agiter vigoureusement, pour vaincre l'indifférence de la base. Le sel obtenu est très soluble dans l'éther, ce qui le distingue du chlorhydrate de diisobutylamine.

Chloroplatinate de triisobutylamine

$PtCl^4, 2HClAz(C^4H^9)^3.$

— Le chloroplatinate de triisobutylamine est peu soluble

dans l'alcool et dans l'eau; aussi se précipite-t-il dès l'abord en abondance. La liqueur alcoolique, par évaporation spontanée, abandonne de magnifiques prismes modifiés, d'un grand éclat, à teinte de rubis.

A l'analyse :

I. $0^{gr},447$ ont donné $0^{gr},113$ de platine.

II. $0^{gr},800$ ont dégagé $26^{cc},5$ d'azote mesurés à $25^{\circ},5$ sous la pression corrigée de 760^{mm}.

III. $0^{gr},600$ ont fourni $0^{gr},800$ d'acide carbonique et $0^{gr},401$ d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt	25,27	25,28
Cl^6	»	27,20
Az	3,68	3,57
C^{24}	36,36	36,78
H^{56}	7,43	7,15
		99,98

La préparation des isobutylamines, par le chlorure d'isobutyle, étant la première opération qui m'ait fourni des bases libres en abondance, j'attachais un grand prix à savoir si l'iodure d'isobutyle s'écartait ou se rapprochait du mode d'action généralement admis.

Préparation de l'iodure d'isobutyle. — J'ai préparé l'iodure d'isobutyle par la méthode de Personne, en employant :

Alcool isobutylique	100^{c}
Phosphore rouge	10^{gr}
Iode	100^{gr}

L'alcool isobutylique, mélangé à l'iodure, a été éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique.

Préparation des isobutylamines par l'iodure d'isobutyle

et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — J'ai chauffé pendant huit heures à 130°-150°. Il y a eu deux couches, comme avec le chlorure d'isobutyle. La couche inférieure présentait quelques cristaux cubiques d'iodure d'ammonium. La couche surnageante avait sensiblement le volume occupé au début par la solution aqueuse d'ammoniaque, c'est-à-dire la moitié du volume de l'iodure d'isobutyle.

A la surface de séparation, se trouvaient quelques paillettes.

J'ai chauffé encore huit heures, en portant la température à 160°. Le dépôt d'iodure d'ammonium avait un peu augmenté. La couche supérieure ne paraissait pas avoir diminué.

En ouvrant le tube, j'ai constaté que l'ammoniaque était épuisée.

La couche surnageante a été lavée à l'eau, sans diminuer de volume, et sans rien céder d'alcalin.

Elle a été séchée, puis distillée.

Une portion passe rapidement de 120°-150°, et une autre, de 180°-188°.

Le point d'ébullition de la diisobutylamine étant 137° (1), je pouvais présumer que la portion 120°-150° contenait cette base; mais l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique n'a donné ni fumées ni cristaux.

J'ai alors agité le liquide avec son volume d'acide chlorhydrique; $\frac{1}{10}$ a été absorbé; le liquide était de l'iodure d'isobutyle, distillant à 118° et qui contenait, avant le lavage, un peu d'alcool isobutylique régénéré.

Le liquide, qui a passé de 180°-188°, était de la triisobutylamine presque pure, facile à caractériser par son chloroplatinate.

La couche aqueuse, formée dans le matras, a donné un

(1) P. 80

résidu très riche en iodhydrate d'ammoniaque, et contenant un peu d'iodhydrates solubles dans l'alcool.

En somme, l'iodure d'isobutyle, avec l'ammoniaque aqueuse, donne presque uniquement de la triisobutylamine libre. Son action ne diffère de celle du chlorure isobutylique que par la transformation complète de la base secondaire en base tertiaire.

On verra, à la *troisième Partie*, que la diisobutylamine se combine, à froid déjà, avec l'iodure d'isobutyle, tandis qu'elle ne se combine avec le chlorure que difficilement, et à chaud.

AMYLAMINES.

HISTORIQUE.

L'étude des amylamines a été commencée par MM. William et Alfred Bennet, sous la direction d'Hofmann, et continuée par Hofmann lui-même.

« L'ammoniaque (1), dit Hofmann, n'agit que très » lentement sur l'iodure d'amyle, et le produit de la réaction » contient, comme dans la série méthyle, non moins de » cinq iodures; parmi ceux-ci, les iodures d'amylammo- » nium et de diamylammonium y sont en plus petite quan- » tité. La préparation de l'amylamine réussit beaucoup » mieux selon le procédé de Wurtz, c'est-à-dire, en sou- » mettant le cyanate d'amyle à l'action de la potasse.

» *Diamylamine*. — A la température de l'eau bouil- » lante, un mélange d'amylamine et de bromure d'amyle » est converti rapidement en une belle masse, blanche, » d'*hydrobromate*, de *diamylamine*, qui est purifié et » décomposé à la manière ordinaire. La diamylamine » bout à environ 170°. Le *défaut de pureté* de la matière

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 150.

» empêche de déterminer son point d'ébullition avec exac-
» titude.

» *Triamylamine*. — Cette base provient de la diamy-
» lamine de la *même manière que celle-ci de l'amyla-
» mine* ([1]). On l'obtient surtout, et de suite, à l'état de
» pureté, en exposant l'oxyde de tétramylammonium à une
» température élevée... Elle bout à une température beau-
» coup plus élevée, c'est-à-dire à 257°. La composition fut
» fixée, comme celle de la diamylamine, par l'analyse du
» chlorhydrate et du sel de platine : le premier étant un
» sel très caractéristique, qui se sépare de suite en des lames
» nacrées par l'addition d'acide chlorhydrique à la base ([2]).

» *Oxyde de tétramylammonium*. — Un mélange de
» triamylamine et d'iodure d'amyle se solidifie, après deux
» ou trois jours d'ébullition, en une masse solide, quelque
» peu grasse, d'*iodure de tétramylammonium*. Un effet
» semblable est produit quand on fait bouillir un *excès
» d'iodure* d'amyle avec une dissolution concentrée d'am-
» moniaque. Cette réaction n'a lieu que très lentement....
» Après trois semaines, elle est loin d'être complète. »

Avant Hofmann, Wurtz avait préparé la monoamylamine à l'aide du cyanate d'amyle ou de l'amylurée (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 447).

M. Silva a montré que le cyanate d'amyle donnait aussi les amylamines secondaire et tertiaire (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 299).

([1]) C'est-à-dire à l'*état du sel*. J'ai obtenu, pour mon compte, de l'iodhydrate de diamylamine, de la *triamylamine libre* et de l'iodure de tétramylammonium, en opérant en proportion équimoléculaire.

([2]) J'ai observé certaines différences avec les propriétés physiques des amylamines et de leurs sels signalées par Hofmann.

Elles tiennent peut-être à la composition différente de l'alcool amylique employé.

J'ai d'abord recherché si les amylamines supérieures pouvaient être obtenues à l'état de liberté, à l'aide du chlorure d'amyle.

Préparation du chlorure d'amyle. — J'ai obtenu le chlorure d'amyle pur, en saturant l'alcool amylique d'acide chlorhydrique, ajoutant une dose convenable d'acide chlorhydrique très concentré, et chauffant en matras, à 120°-130°.

La couche éthérée se forme presque entièrement en *dix ou quinze minutes.*

Préparation des amylamines par le chlorure d'amyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 150°-170° pendant douze heures. La couche inférieure se prend à froid en une masse de cristaux de sel ammoniac. La couche surnageante a un volume qui diffère peu de celui du chlorure d'amyle ; elle est à peine colorée d'une légère teinte verte.

Elle exhale une forte odeur d'alcool amylique.

Elle distille d'abord régulièrement de 98°, point d'ébullition du chlorure d'amyle, à 130°, point d'ébullition de l'alcool amylique. La température s'élève ensuite rapidement jusqu'à 233°, et il ne passe que très peu de liquide. Enfin la distillation s'accélère et s'effectue entièrement de 233°-236°.

La première portion, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, ne donne pas de fumées. Quand on ajoute de l'eau et qu'on évapore la liqueur aqueuse, on n'obtient pas de résidu salin. La couche huileuse qui a surnagé l'eau, étant agitée avec son volume d'acide chlorhydrique, diminue de $\frac{1}{10}$; lavée une seconde fois, elle conserve son volume : c'est alors du chlorure d'amyle pur. L'alcool amylique régénéré qui l'accompagnait a été extrait par l'acide. Cet alcool est d'ailleurs en très petite quantité, et sa production ne peut fausser les résultats de l'opération.

La portion (130°-233°) est un mélange, qui contient un

peu de diamylamine. En grand, il est possible d'isoler un liquide distillant de 180°-190°, qui, additionné d'acide chlorhydrique, donne du chlorhydrate de diamylamine pur.

La portion (233°-236°) est constituée par de la triamylamine presque absolument pure.

Les chlorhydrates de di- et de triamylamine sont peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'alcool.

A l'analyse, 0gr,358 de chlorhydrate de diamylamine

$$HCl, Az(C^5H^{11})^2H$$

ont donné

Chlorure d'argent............. 0gr,265

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl..................	18,28	18,34

0gr,343 de chlorhydrate de triamylamine 1° ont perdu

Eau........................... 0gr,021

2° ont donné

Chlorure d'argent............. 0gr,174

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
H^2O dans $HCl, Az(C^5H^{11})^3 + H^2O$.	6,12	6,39
Cl dans $HCl, Az(C^5H^{11})^3$..........	13,35	13,47

Les couches aqueuses, obtenues dans la préparation des amylamines, ont été additionnées des eaux de lavage des couches surnageantes, et distillées; le liquide alcalin, recueilli, a été additionné d'acide chlorhydrique et évaporé. Le résidu, repris par l'alcool, ne se composait que de sel ammoniac.

La liqueur d'où l'ammoniaque avait été chassée par

distillation donna une grande quantité de sel ammoniac. L'alcool en sépara une petite quantité de chlorhydrate, cristallisant en paillettes onctueuses.

La monoamylamine faisait donc presque complètement défaut. Ce résultat se rapproche de celui qu'a signalé Hofmann. Il s'explique, selon moi, par la transformation facile et rapide de la base primaire en bases secondaire et tertiaire.

Les mêmes transformations s'accomplissent en liqueur alcoolique, mais les réactions qui leur succèdent se développent rapidement, et, selon le moment, on trouve des résultats qui diffèrent.

Je m'arrêterai sur ce point dans la troisième Partie de mon travail.

Si l'on compare maintenant les préparations des amines par les éthers chlorhydriques, dans les trois séries : propylique, isobutylique, amylique, on voit que la base secondaire est abondante, dans les isobutylamines, et en petite quantité, dans les propylamines et les amylamines. Les affinités sont plus marquées dans les séries propylique et amylique. De là une aptitude plus grande des bases secondaires à se transformer en bases tertiaires.

Je me suis proposé de comparer l'action de l'iodure d'amyle à celle du chlorure, et de voir si les amylamines seraient encore plus rapprochées des propylamines, sur ce point, que les isobutylamines.

Préparation de l'iodure d'amyle. — J'ai préparé l'iodure d'amyle par le procédé de Personne, en employant

Alcool amylique.................	120^{cc}
Phosphore rouge................	10^{gr}
Iode...............................	100^{gr}

Le produit a été lavé avec son volume d'acide chlorhydrique fort, qui a éliminé l'alcool amylique.

Préparation des amylammoniums par l'iodure d'amyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Pour comparer cette préparation à celle des isobutylamines, je l'ai effectuée en même temps, en chauffant les matras, dans le même bain, à 130°-150°, pendant huit heures.

Après refroidissement, il y a eu, pour les amylamines, deux couches comme pour les isobutylamines, et l'on se rappelle que, pour les propylamines, il n'y avait plus de couche surnageante [1], quand l'action était terminée.

Les amylamines paraissaient donc ici se rapprocher des isobutylamines; seulement la couche surnageante était pâteuse et non fluide. Elle n'est nullement alcaline au papier tournesol. Elle refuse de se dissoudre dans l'eau; elle se dissout, au contraire, très bien dans l'alcool; exposée à l'air, elle donne une croûte, qui empêche la solidification de la partie liquide; chauffée dans une étuve, elle laisse, par refroidissement, une masse dure. Ce sont des sels d'amylammoniums, qui étaient dissous dans un peu d'iodure d'amyle et d'alcool amylique régénéré.

Je reprends le produit par l'eau bouillante, et je verse un excès de potasse. Il se sépare une couche huileuse, et, par refroidissement, toute la liqueur se prend en masse. Les cristaux qui se sont déposés sont de l'iodure de tétramylammonium. La couche surnageante s'est solidifiée, c'est aussi le même iodure imprégné d'amylamines. A l'aide d'une quantité d'eau suffisante, l'iodure est entièrement dissous, et les amylamines surnageantes sont séparées. Je les lave à l'eau, et j'ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se forme une masse solide, que je reprends par l'eau et qui cristallise en belles paillettes de chlorhydrate de diamylamine. Il se dé-

[1] Ou, du moins, une toute petite.

pose, à la fin, du chlorhydrate de triamylamine, en aiguilles hydratées.

La couche aqueuse qui se trouvait dans le matras a donné pour résidu presque uniquement de l'iodhydrate d'ammoniaque.

En somme, il s'est surtout formé de l'iodure de tétramylammonium, avec de l'iodhydrate de diamylamine et un peu d'iodhydrate de triamylamine.

Ces résultats s'expliquent, en ayant égard aux affinités des amylamines, plus marquées pour l'iodure d'amyle que pour le chlorure.

En chauffant, à 150°, de l'iodure d'amyle avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, j'ai obtenu surtout des iodhydrates de mono- et de diamylamine. L'iodhydrate d'ammoniaque et l'iodure de tétramylammonium étaient en petites quantités. A l'ouverture du tube, il s'est dégagé de l'amylène, brûlant avec une flamme très éclairante, un peu fuligineuse.

La même expérience, modifiée par addition d'eau à l'alcool, m'a donné une proportion intermédiaire d'iodure de tétramylammonium.

CAPRYLAMINES.

HISTORIQUE.

La monocaprylamine a été étudiée séparément par M. Squire, M. Cahours et M. Bouis. M. Cahours [1] a chauffé « dans des tubes scellés à la lampe l'éther capryliodhydrique avec une dissolution concentrée de gaz ammoniac dans l'alcool concentré ». Il a obtenu « une combinaison cristallisée en larges lames très solubles dans l'eau, surtout à chaud ».

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XXXIX, p. 254.

« La dissolution étant décomposée par la potasse, il se sépare une matière huileuse qui est la capryliaque, bouillant à 172°-175° et sentant les champignons.

» Par l'action de l'*iodure d'éthyle* sur la capryliaque, on obtient, comme pour les composés analogues, des bases imidées et des bases nitriles. »

M. Cahours a analysé plusieurs sels de monocapryliaque et l'iodhydrate d'éthylcapryliaque.

Les recherches de M. Bouis intéressent particulièrement mon travail ([1]).

M. Bouis saturait, par un courant de gaz ammoniac, un mélange d'alcool et d'iodure de capryle, et chauffait en tubes scellés. Il obtenait l'iodhydrate de caprylamine par *évaporation lente de la liqueur*. Il a observé qu'il se formait parfois, pendant la préparation, une couche huileuse jaunâtre « qui ne disparaissait pas, dit-il, même après un » second traitement par l'alcool ammoniacal. Ce liquide » huileux renferme de l'azote et n'a pas une composition » constante; il me paraît formé en partie de *dicapryliaque* » et de *tricapryliaque*, et l'on ne doit pas négliger de l'en- » lever avant de traiter le reste par la potasse ».

Ainsi, M. Bouis admettait que la di- et la tricaprylamine pouvaient être produites directement à l'état de liberté. Je me flattai de l'espoir, d'après mes précédentes expériences, d'obtenir ces bases en grande quantité.

Préparation du chlorure de capryle. — J'ai d'abord préparé l'alcool caprylique par le procédé de M. Bouis. J'ai ensuite obtenu le chlorure de capryle, en réunissant les deux dispositions employées séparément par M. Bouis, c'est-à-dire en chauffant, en matras, de l'alcool caprylique saturé d'acide chlorhydrique avec une dose

([1]) *Mémoire sur l'alcool caprylique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 140).

additionnelle d'acide chlorhydrique très concentré ([1]).

Préparation des caprylamines par le chlorure de capryle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — L'ammoniaque me semble ici éprouver une difficulté particulière à se combiner. A 100°, il se produit une vive ébullition, que j'attribue à du gaz ammoniac, traversant la couche surnageante d'éther. Après un certain temps, l'ébullition cesse. Je chauffe à 130°, elle recommence, puis s'arrête. A 150°, elle reprend pour s'arrêter encore. Je laisse refroidir; aucun cristal de sel ammoniac n'apparaît dans la couche aqueuse. Je fais un titrage; la moitié de l'ammoniaque reste encore. Je chauffe à 170°, les trois quarts ont réagi. Je chauffe à 200°, la presque totalité a réagi.

Je lave la couche supérieure à l'eau, et je distille.

Presque tout passe avant 175°. Le résidu est fortement alcalin au tournesol. J'ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se produit des fumées et un grand échauffement. Le produit est sirupeux et noir. Je l'épuise à l'eau froide, puis à l'eau chaude. La première eau de lavage, *évaporée à froid,* donne un sirop qui, additionné de chlorure de platine très concentré, fournit du chloroplatinate de monocaprylamine. Lavé, séché et repris par l'eau bouillante, il cristallise, à froid, en magnifiques paillettes dorées.

Les dernières eaux de lavage du chlorhydrate pâteux, précédemment obtenu, fournissent, *par évaporation spontanée,* de belles paillettes, peu solubles, de chlorhydrate de dicaprylamine.

Il ne restait presque plus de chlorhydrate de monocaprylamine dans la couche aqueuse formée dans le matras, et le rendement en bases libres était faible.

A quoi avait servi le chlorure de capryle?

M. Bouis ayant fait ressortir la facilité avec laquelle se

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 128.

forme le caprylène dans un grand nombre de circonstances, j'ai pensé que, en raison de la difficulté de la réaction et de la haute température produite à la fin, le chlorure de capryle avait pu donner naissance à du caprylène. Je recherchai ce carbure dans la portion avant 175°, et j'isolai un liquide bouillant à 120°-125°. Ce liquide, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, se combine au brome avec détonation : c'était bien du caprylène.

Dès lors, j'abandonnai l'ammoniaque aqueuse pour l'ammoniaque alcoolique, dans l'espoir que la réaction s'effectuerait facilement à 150°, sans se détourner de la voie normale.

Préparation des caprylamines par le chlorure de capryle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant douze heures à 150° : il reste la moitié de l'ammoniaque ; à 160°, le quart ; à 170°, très peu.

On distingue les couches de sel ammoniac, qui se sont déposées successivement. Mais le sel ammoniac paraît augmenter moins que l'ammoniaque ne diminue.

Je recueille la liqueur, et je l'agite avec un grand volume d'eau pour éliminer l'alcool. La couche surnageante est lavée et séchée. La distillation s'effectue, de 120°-150°, assez rapidement ; de 150°-190°, rapidement ; de 191°-300°, très lentement.

La première portion était du caprylène presque pur ; reprise à part, elle a distillé presque entièrement à 120°-125°.

La deuxième portion était surtout formée de chlorure de capryle.

La troisième contenait de la dicaprylamine.

Il n'y avait pas de tricaprylamine.

Le caprylène, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, a été transformé en bromure $Br^2C^8H^{16}$. Ce bromure a été lavé à la potasse et à l'eau, et recueilli, une fois bien sec.

A l'analyse, $0^{gr},213$ ont donné

Bromure d'argent .... $0^{gr},292$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2	58,33	58,82

La dicaprylamine a été caractérisée à l'état de chlorhydrate. Ce sel, peu soluble dans l'eau, monte à la surface avec le chlorure de capryle. Je fais bouillir, et je filtre sur papier mouillé.

Une portion du sel, imprégnée de chlorure de capryle, se solidifie sur le filtre. Elle est épuisée de la même façon.

La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation, donne des paillettes incolores, propres à l'analyse : $0^{gr},316$ de $HCl, Az(C^8H^{17})^2H$ ont fourni

Chlorure d'argent............. $0^{gr},163$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Cl	12,74	12,81

Si l'on essaye de concentrer la solution du chlorhydrate de dicaprylamine au bain-marie, il s'altère et passe à l'état sirupeux. On peut alors le transformer en chloroplatinate, qui est peu soluble et commode à manier.

Je rappellerai maintenant que la liqueur alcoolique qui contenait les produits de la préparation avait été additionnée d'eau. La couche inférieure (eau, alcool et matières solubles) a été distillée. L'alcool a passé avec l'eau et un peu d'ammoniaque. Le résidu de la distillation a été évaporé à sec. Le dépôt solide a été digéré dans l'éther, qui l'a presque entièrement dissous. La solution éthérée avait une réaction alcaline. Par une goutte d'acide chlorhydrique, la réaction est devenue acide. Il y avait eu

dissociation d'un chlorhydrate de caprylamine. C'est le premier exemple où j'ai constaté une tendance à l'alcalinité; le contraire a lieu ordinairement. Le sel, étant très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne se prêtait guère à l'analyse. Je le transformai en chloroplatinate. J'obtins de belles paillettes, ayant pour composition

$$PtCl^4, 2HClAzC^8H^{17}H^2.$$

A l'analyse, 0gr,659 ont fourni

Platine........................ 0gr,196

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expériences.	Théorie.
Pt..................	29,74	29,59

En somme, le produit se compose de chlorhydrate de monocaprylamine, de mono- et de dicaprylamine libres, et surtout de caprylène.

Je démontrerai, dans la troisième Partie de ce travail, que la production du caprylène est due à l'action du chlorure de capryle sur le dicaprylamine, à la température de l'expérience, selon l'équation

$$\underbrace{Az(C^8H^{17})^2H}_{\text{Dicaprylamine.}} + ClC^8H^{17} = \underbrace{HCl, Az(C^8H^{17})^2H}_{\text{Chlorhydrate de dicaprylamine.}} + \underbrace{C^8H^{16}}_{\text{Caprylène.}}$$

Le chlorhydrate de dicaprylamine est décomposé par l'ammoniaque. La dicaprylamine, devenue libre, agit de nouveau sur l'éther, et la même série de transformations se répète indéfiniment. De cette manière, le caprylène va en s'accumulant.

Le sel ammoniac augmente en même temps, et, quand l'opération s'arrête, on ne trouve presque pas de dicaprylamine.

J'ai cru qu'il était possible d'empêcher que la dicaprylamine devînt, par son action sur le chlorure de capryle, une source de caprylène.

Dans ma pensée, la dicaprylamine ne se *combinait* pas avec le chlorure de capryle, parce que l'énergie qu'eût développée la formation du chlorhydrate de tricaprylamine était inférieure à celle qui se développait dans la production du chlorhydrate de dicaprylamine, avec élimination de caprylène. Mais la formation du chlorhydrate de monocaprylamine développe elle-même plus d'énergie que celle du chlorhydrate de dicaprylamine. J'ai donc voulu favoriser la formation du chlorhydrate de monocaprylamine.

A cet effet, j'ai chauffé le chlorure de capryle, avec deux molécules d'ammoniaque, au lieu d'une. En outre, et dans l'espoir d'une compensation que l'expérience justifia, j'employai 1^{mol} en solution aqueuse et 1^{mol} en solution alcoolique.

Je chauffai huit heures à 150°. Il se fit un abondant dépôt de sel ammoniac qui masquait la couche inférieure; néanmoins il restait plus de la moitié de l'ammoniaque, non transformée. Je chauffai encore huit heures à 170°. La moitié de l'ammoniaque avait réagi. L'opération se trouvait ramenée au cas de la proportion équimoléculaire.

La couche supérieure est lavée avec de l'eau, jusqu'à ce que son volume cesse de diminuer.

Ce qui reste est distillé. Il passe d'abord de l'alcool et un peu d'eau, de 80° à 100°.

La température s'élève ensuite graduellement de 100° à 200°, *sans point d'arrêt à* 120°, qui est la température d'ébullition du caprylène; il passe de la monocaprylamine et du chlorure de capryle.

De 270°-290°, la distillation est extrêmement rapide : c'est la dicaprylamine qui passe.

Le lavage du sel ammoniac, formé dans la préparation,

m'a fourni une couche surnageante qui, additionnée d'un demi-volume d'eau, a diminué de moitié. Ce qui restait était une solution concentrée de chlorhydrate de caprylamine. Traitée par la potasse, elle a donné une huile abondante, qui a distillé presque entièrement de 165°-170°. C'était de la monocaprylamine.

En résumé, et conformément à mes prévisions, l'excès d'ammoniaque a empêché le développement du caprylène et assuré la prédominance de la dicaprylamine.

On a depuis longtemps remarqué que les éthers iodhydriques étaient, en général, les plus commodes pour s'élever dans la série des amines, et c'est aussi ce qui ressort des expériences rapportées plus haut. Le chlorure de capryle ne permettant d'arriver qu'à la dicaprylamine, il y avait lieu de rechercher si l'iodure de capryle pouvait conduire à la base tertiaire.

Préparation de l'iodure de capryle. — J'ai préparé l'iodure de capryle par le procédé de Personne, en employant

Alcool caprylique.................	72^{c}
Phosphore rouge.................	5^{gr}
Iode...............................	50^{gr}

Il n'a pas été possible d'éliminer l'alcool caprylique par un lavage à l'acide chlorhydrique. Néanmoins, la pureté de l'éther a été suffisante pour que les résultats ultérieurs ne fussent pas faussés.

Préparation des caprylamines par l'iodure de capryle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe douze heures à 150°.

Il se forme un dépôt d'iodure d'ammonium dans la couche inférieure. La couche surnageante a un volume peu différent du volume primitif de l'iodure de capryle; elle est lavée à l'eau, séchée et distillée.

La première portion passe de 100°-140°, avec point d'arrêt à 120° : c'est du caprylène presque pur, que j'ai amené, plus tard, à l'état de bromure.

La deuxième portion passe de 140°-180°; elle contient encore un peu de caprylène et de la monocaprylamine.

Le résidu est surtout formé d'iodure de capryle.

Il y a moins de dicaprylamine qu'avec l'éther chlorhydrique.

La couche aqueuse formée dans la préparation a donné, par évaporation, une grande quantité d'iodure d'ammonium et un peu d'iodhydrate de monocaprylamine.

En résumé, l'iodure de capryle, avec l'ammoniaque aqueuse, fournit rapidement, à une température peu élevée, de la monocaprylamine, libre ou combinée, et du caprylène. Le caprylène égale en volume la moitié de l'iodure de capryle. Cette opération constitue un véritable mode de préparation du caprylène.

BENZYLAMINES.

HISTORIQUE (1).

Analyse des expériences de Cannizzaro (2). — La préparation des benzylamines, par le chlorure de benzyle et l'ammoniaque alcoolique, est classique. Elle a été étudiée, depuis longtemps, par Cannizzaro, qui a d'abord signalé la tribenzylamine, parce que cette base libre se présente en abondance, et à l'état cristallisé. Plus tard, il a obtenu un peu de chlorhydrate de monobenzylamine, qui lui a servi à l'étude de la monobenzylamine.

Il s'est efforcé de préparer cette base en plus grande

---

(1) Avant Cannizzaro, Mendius avait obtenu la monobenzylamine par hydrogénation du benzonitrile.

(2) *Comptes rendus des séaces de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1207.

quantité, mais sans y réussir, par suite, dit-il, « de la formation des bases secondaire et tertiaire qui *a lieu en même temps* [1] ».

Cannizzaro s'est surtout attaché à différencier la benzylamine de son isomère, la toluidine.

La première, dit-il, dérive de l'*alcool* « benzoïque », et la seconde, du *phénol* crésylique.

L'énergie basique de l'amine « benzoïque » est considérable comme celle des véritables amines *alcooliques*. La toluidine, et les autres amines *phénoliques* sont, au contraire, des bases très faibles.

Cependant l'énergie basique n'est bien marquée que chez la monobenzylamine; elle diminue très rapidement, de la base primaire, à la secondaire et à la tertiaire. Cannizzaro a très bien observé cette décroissance ; mais son attention était entraînée dans une direction différente, et il n'y a pas vu la cause de la prédominance de la tribenzylamine et de son état de liberté. Aujourd'hui toutes ces circonstances me paraissent parfaitement explicables par une série de transformations. On peut remarquer que la dibenzylamine n'a pas été décrite par Cannizzaro ; elle était sans doute en trop faible quantité. Elle est beaucoup plus facilement déplacée que la monobenzylamine, et se trouve de suite transformée. De cette façon, la tribenzylamine va toujours en augmentant, et la dibenzylamine a disparu, quand il reste encore du chlorhydrate de monobenzylamine.

Limpricht [2] obtint les trois benzylamines, la tertiaire et la secondaire en proportion prédominante, et les sépara à l'état de chlorhydrates.

Il étudia la rétrogradation des chlorhydrates de tri- et

---

[1] Cannizzaro a essayé d'obtenir la monobenzylamine en plus grande quantité à l'aide du procédé de Wurtz, mais avec le même insuccès.

[2] *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. III, p. 449.

de dibenzylamine, à 250°, dans un courant d'acide chlorhydrique :

$$\text{« } \underbrace{HCl, Az(C^7H^7)^3}_{\text{Chlorhydrate de tribenzylamine.}} + HCl = \underbrace{HCl, Az(C^7H^7)^2H}_{\text{Chlorhydrate de dibenzylamine.}} + ClC^7H^7$$

$$\text{« } \underbrace{HCl, Az(C^7H^7)^2H}_{\text{Chlorhydrate de dibenzylamine.}} + HCl = \underbrace{HCl, Az(C^7H^7)H^2}_{\text{Chlorhydrate de monobenzylamine.}} + ClC^7H^7$$

Je me suis proposé de déterminer les proportions relatives des benzylamines, quand le chlorure de benzyle et l'ammoniaque aqueuse sont mis en présence, molécule à molécule. J'ai de plus recherché si cette préparation pouvait fournir du chlorure de tétrabenzylammonium.

Préparation du chlorure de benzyle. — J'ai obtenu le chlorure de benzyle par la méthode classique de MM. Lauth et Grimaux, qui consiste à faire passer un courant de chlore dans la vapeur du toluène bouillant.

Préparation des benzylamines. — L'opération se fait, dans les matras de Wurtz, rapidement à 110°-120°. Je l'ai prolongée, par précaution, pendant dix heures, mais elle était terminée bien avant.

Dans de simples tubes cylindriques, il est nécessaire de chauffer plus longtemps, et à 150°. Il faut compenser l'insuffisance d'étendue de la surface de contact par un accroissement de tension du gaz ammoniac.

La couche inférieure, constituée au début par du chlorure de benzyle, est composée, à la fin, par une solution aqueuse, baignant des cristaux de sel ammoniac. La couche supérieure est pâteuse. Quelquefois, elle présente une certaine fluidité ; mais, si l'action (du moins celle de l'ammoniaque) a été complète, il y a prise en masse, dès qu'on ouvre le tube.

J'ai constaté que la couche aqueuse était sensiblement neutre ; l'ammoniaque avait donc été presque intégralement transformée. Quant au chlorure de benzyle, il imprègne certainement les cristaux de la couche supérieure ; il est décelé par son odeur et par le larmoiement qu'il excite à un haut degré.

Traitement des couches surnageantes. — Les traitements que j'ai fait subir aux produits de cette préparation diffèrent notablement de ceux qu'on trouve indiqués.

Les masses pâteuses, étant réunies, sont lavées à l'eau et pressées dans une toile. Le liquide exprimé est environ la moitié du volume total. A la distillation, une portion passe à 170°-190°. Elle est agitée avec de l'acide chlorhydrique, il se forme deux couches ; la couche aqueuse est évaporée, sans résidu salin ; il n'y avait donc pas de benzylamines liquides. La seconde couche, qui est la plus dense, est séchée et distillée.

Elle passe, sans résidu, à 175°-180° : c'est du chlorure de benzyle.

Le résidu, d'où le chlorure de benzyle a été primitivement séparé, forme une masse cristallisée brune. Par un traitement à l'alcool, j'obtiens de magnifiques lames. Par concentration, il se forme une huile, d'où l'eau précipite des paillettes imprégnées d'un liquide sirupeux.

Nouvelle expression et nouvelle distillation. Le liquide obtenu est encore du chlorure de benzyle, sans dibenzylamine.

Le résidu définitif est noir, pâteux, complètement insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Les dépôts, faciles à décolorer dans ce traitement, ont été repris par l'alcool et ont donné de magnifiques lames d'un même corps. Ce corps est très soluble dans l'éther ; il fond sans altération à 91° et, par refroidissement, se présente en aiguilles, qui s'écartent à la surface. Ce sont là

les propriétés de la tribenzylamine, établies par Cannizzaro et Limpricht.

A l'analyse, $0^{gr},548$ ont dégagé :

Azote.................. $23^{cc},25$

mesurés à $17°$ sous la pression corrigée de 762^{mm}.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az..................	4,93	4,88

Les dépôts solides, recueillis en dernier lieu et difficiles à laver à l'alcool, ont été digérés dans l'éther, jusqu'à décoloration complète. Le résidu blanc était principalement du chlorhydrate de tribenzylamine. L'étude de ce sel sera développée dans la troisième Partie de mon travail.

Le résidu noir et visqueux, que l'on trouve à la fin du traitement, est difficile à étudier. Bouilli avec de la potasse, il ne donne que quelques vapeurs alcalines; bien lavé à l'alcool bouillant, il ne précipite que lentement par l'azotate d'argent alcoolique. A la distillation sèche, il fond et donne une benzylamine liquide avec du chlorure de benzyle.

Traitement des couches aqueuses retirées des matras. — Elles ont été additionnées des eaux de lavage des couches surnageantes, et distillées. Le liquide recueilli, légèrement alcalin, a été additionné d'acide chlorhydrique et a donné un faible résidu, composé presque uniquement de sel ammoniac. L'évaporation de la partie non distillée a fourni une quantité considérable de sel ammoniac. L'alcool en a extrait $0^{gr},1$ de sel pailleté.

Ainsi, les chlorhydrates de di- et de monobenzylamine faisaient presque complètement défaut. Ils avaient été presque entièrement transformés, au moment où l'ammoniaque est épuisée.

La tribenzylamine réagit, à la fin, sur le chlorure de benzyle, en se reproduisant à l'état de sel. Il est certain que le chlorhydrate de tribenzylamine ne peut, en présence de l'ammoniaque, subsister de préférence à ceux des deux autres benzylamines. Il reste tel, lorsqu'il n'y a plus de base capable de le décomposer.

A l'étude des benzylamines je désirais ajouter celle de leurs homologues, qui n'avait pas encore été faite.

Le xylène, qui est l'homologue supérieur du toluène, existe, comme on sait, sous trois modifications. Je choisis le métaxylène, qu'il est particulièrement facile d'avoir à l'état de pureté parfaite.

Les trois xylènes ou diméthylbenzines $C^6H^4(CH^3)^2$ ont pour isomère l'*éthylbenzine* $C^6H^5(C^2H^5)$. Mes recherches se portèrent aussi sur ce carbure.

J'étais ainsi conduit à reconnaître les différences que pouvait produire, dans la formation des amines, ce cas intéressant d'isomérie :

```
        CH3                      C2H5
         |                        |
         C                        C
        // \                     // \
    H-C     C-H              H-C     C-H
      |     ||                 |     ||
    H-C     C-CH3            H-C     C-H
        \\ /                     \\ /
         C                        C
         |                        |
         H                        H
     Métaxylène.             Éthylbenzine.
```

MÉTATOLYLAMINES.

Le métaxylène pur bout à 137°, l'orthoxylène à 140°-141°, le paraxylène à 136°-137°.

On sépare les trois carbures, dans l'industrie, par des

rectificateurs puissants; mais, pour obtenir une séparation complète, il faut recourir à des procédés chimiques. Celui de Gundelach permet d'obtenir le métaxylène parfaitement pur. Il consiste à faire bouillir le mélange des xylènes avec de l'acide nitrique. Le métaxylène résiste et se trouve seul non transformé. Le produit dont je me suis servi avait été purifié par le procédé de Gundelach. Son point d'ébullition reste fixe à 137°.

Préparation du chlorure de métatolyle. — MM. Grimaux et Lauth ont réussi à introduire un atome de chlore dans l'un des radicaux méthyle du métaxylène. Ils ont ainsi obtenu l'éther chlorhydrique de l'alcool métatolylique, ou chlorure de métatolyle. Cette préparation correspond parfaitement à celle du chlorure de benzyle et se fait de la même manière; mais on conçoit qu'il est plus difficile de régler le courant de chlore, et qu'on ne peut guère empêcher que l'action n'atteigne le second méthyle; aussi le rendement est-il moins bon. Le chlorure de métatolyle est purifié par rectification.

Préparation des métatolylamines par le chlorure de métatolyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Je chauffe pendant dix heures à une température croissant de 100° à 150°. L'action me paraî presque aussi énergique que celle du chlorure de benzyle. Il y a deux couches, l'une aqueuse, incolore, remplie à froid de sel ammoniac; l'autre rouge, qui reste fluide, même à l'air. La couche supérieure est lavée à l'eau, où elle est complètement insoluble, et à l'alcool, qui en dissout un peu [1]. Elle est ensuite distillée. Il passe d'abord, vers 180°-195°, un liquide riche en chlorure de métato-

---

[1] La trimétatolylamine est un liquide à peu près insoluble dans l'alcool; quand elle est mélangée de chlorure de métatolyle, elle est en partie entraînée, avec ce chlorure, dans l'alcool, et une portion du chlorure reste avec la base non dissoute. Il y a partage entre les dissolvants.

lyle. Puis la température s'élève brusquement au delà de 250°, et le liquide restant dans la cornue brunit. En laissant refroidir, il ne se forme aucun dépôt. La matière est alors additionnée d'acide chlorhydrique fort; elle devient pâteuse; puis, quand la quantité d'acide est suffisante, elle se prend en mamelons très durs, et l'échauffement qui se produit est considérable. Le nouveau sel est presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. En effectuant la dissolution de la masse, il reste quelques globules liquides, qui disparaissent par addition d'acide chlorhydrique.

C'était une portion de la base.

En portant l'alcool au volume convenable, on obtient de belles aiguilles déliées, disposées comme les rayons d'une sphère. Par concentration et refroidissement, il se forme de nouvelles aiguilles, semblables aux premières. Les dernières portions se présentent en mamelons peu nets. L'analyse accuse cependant une composition très voisine de celle des aiguilles. En redissolvant les mamelons, je m'aperçus qu'il se formait des gouttelettes huileuses, et que la cristallisation devenait de plus en plus confuse. J'étais en présence du phénomène de dissociation que j'avais déjà rencontré, dans l'eau, avec le chlorhydrate de tribenzylamine, et il se révélait ici, grâce à l'insolubilité de la base dans l'alcool. J'ajoutai un peu d'acide chlorhydrique : les gouttelettes huileuses disparurent, et, par refroidissement, il se déposa de magnifiques aiguilles, groupées en sphères. Le traitement qui vient d'être décrit ne m'avait donc fourni qu'une substance, qui était du chlorhydrate de trimétatolylamine

$$HCl, Az(C^8H^9)^3$$

Pour en faire l'analyse, je tentai d'abord de dissoudre une prise d'essai dans l'eau ; mais la solubilité est beaucoup plus faible que celle du chlorhydrate de tribenzyl-

amine; et, malgré l'addition d'un peu d'acide nitrique, je ne pus effectuer complètement la dissolution.

Une nouvelle prise d'essai fut alors dissoute dans l'alcool et additionnée d'une solution alcoolique d'azotate d'argent. En recueillant le chlorure argentique, je lavais continuellement le filtre, à l'alcool bouillant, pour empêcher l'azotate de trimétatolylamine de cristalliser.

Toutes ces précautions étant prises, $0^{gr},303$ de chlorhydrate de trimétatolylamine ont donné :

Chlorure d'argent.......... $0^{gr},118$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl..................	9,62	9,71

Ainsi la liqueur surnageante, qui s'était formée pendant la préparation, était essentiellement constituée par du chlorure de métatolyle et de la trimétatolylamine.

La couche aqueuse, évaporée, laissa un résidu abondant de sel ammoniac, avec un autre sel, un peu coloré. Pour recueillir ce sel, on ne pouvait employer l'alcool, où il est très peu soluble; mais, en reprenant le résidu par l'eau, le chlorhydrate d'ammoniaque se dissout aisément, et l'autre chlorhydrate reste. Ce dernier corps est d'ailleurs en très petite quantité.

Préparation des métatolylamines par le chlorure de métatolyle et l'ammoniaque en solution alcoolique. — On sait que le chlorure de benzyle agit, à froid, sur l'ammoniaque en solution alcoolique, et qu'en peu de temps il se dépose de belles lames de tribenzylamine. J'ai voulu faire une expérience comparative avec le chlorure de métatolyle, et en maintenant d'ailleurs la règle de la proportion équimoléculaire.

Le chlorure de métatolyle et l'alcool ammoniacal se mélangent parfaitement. L'action commence à froid et se

poursuit avec rapidité. Le sel ammoniac déposé est d'abord très abondant. Il semble imprégné de gouttelettes huileuses. Si l'on retourne le tube, ces gouttelettes traversent la liqueur alcoolique et forment, au fond, une petite couche. C'est de la trimétatolylamine. On voit de nouvelles gouttelettes se former au sein de l'alcool et grossir la couche dense. Au bout de quelques jours, le titrage montre que l'ammoniaque est épuisée. La couche dense est recueillie et additionnée d'acide chlorhydrique.

Il se produit immédiatement des mamelons très blancs, qui forment bientôt une masse solide. Le corps est directement plus beau que lorsque la préparation a été faite avec le concours de la chaleur. Repris par l'alcool, il donne les belles aiguilles rayonnées de chlorhydrate de trimétatolylamine. L'analogie avec les benzylamines est parfaite.

STYROLYLAMINES.

J'ai préparé l'éthylbenzine, qui devait me servir de point de départ, par la méthode générale de synthèse ([1]) de MM. Friedel et Crafts, en traitant la benzine par le bromure d'éthyle, en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai ensuite fait passer un courant de chlore dans la vapeur de l'éthylbenzine bouillante, et j'ai purifié le chlorure de styrolyle, par distillation.

Préparation des styrolylamines par le chlorure de styrolyle et l'ammoniaque aqueuse en proportion équimoléculaire. — Dans une première opération, j'ai chauffé à 150°-160°. Après trois heures, j'ai constaté que l'ordre des couches était interverti, le mélange d'amines et d'éther ([2]) étant devenu plus léger que l'eau. Je main-

---

([1]) *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques*, par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts (*Annales de Chimie et de Physique*, (6), t. I, p. 449; 1884).

([2]) Et de styrolène, comme je l'ai reconnu plus tard.

tins la température pendant huit heures. La couche aqueuse était complètement remplie à froid de sel ammoniac. La couche surnageante, rouge, différait peu du volume primitif du chlorure de styrolyle. Cette couche est miscible à l'alcool, contrairement à ce qui arrive pour les métatolylamines. Elle a été lavée à l'eau, séchée et distillée.

La première moitié passe de 140°-155°, elle est surtout composée de styrolène; la seconde moitié est formée essentiellement de chlorure de styrolyle et de distyrolylamine. Additionnée d'acide chlorhydrique, elle donne une masse pâteuse, qui, épuisée par l'eau, fournit des paillettes convenables pour l'analyse. Cette substance est du chlorhydrate de distyrolylamine

$$HCl, Az(C^8H^9)^2H.$$

0gr,257 ont donné

Chlorure d'argent............ 0gr,140

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl..................	13,36	13,57

La couche aqueuse retirée du matras a été évaporée; il y a eu un abondant résidu de sel ammoniac, d'où l'eau a extrait un peu de chlorhydrate peu soluble.

Préparation des styrolylamines, par le chlorure de styrolyle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — L'action ne commence pas à froid, contrairement à ce qui arrive avec le chlorure de métatolyle. En chauffant à 150°, l'opération s'effectue rapidement. On voit un abondant dépôt de sel ammoniac, mais il n'y a pas formation d'une couche insoluble. Dès qu'on verse de l'eau, il se produit une émulsion. Par addition d'un volume d'eau suffisant, la couche surnageante acquiert un volume qu'elle conserve définitivement. Elle est alors

à peu près égale au volume primitif du chlorure de styrolyle.

Elle est séparée, lavée, séchée et distillée.

La température reste longtemps voisine de 145°, qui est le point d'ébullition du styrolène. En forçant le feu, l'ébullition devient extrêmement vive, et la température s'élève à 200°-220°. Les deux premières portions, ainsi recueillies, sont lavées séparément à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau. Additionnées de brome, elles l'absorbent instantanément. Par évaporation spontanée, il se dépose de belles lames éclatantes de bromure de styrolène.

La portion non distillée, additionnée d'acide chlorhydrique fort, donne immédiatement une masse blanche, qui est reprise par l'eau, et fournit les paillettes de chlorhydrate de distyrolylamine.

L'analogie avec l'opération en liqueur aqueuse est complète, et, s'il y a une légère nuance, c'est dans la beauté immédiate des produits.

On voit les différences qu'entraîne l'isomérie de la diméthylbenzine et de l'éthylbenzine : d'une part, les amines se forment à froid rapidement en liqueur alcoolique; d'autre part, elles prennent naissance à chaud. L'action du chlorure de métatolyle conduit à la base tertiaire, et celle du chlorure de styrolyle, à la base secondaire.

Les métatolylamines se rapprochent beaucoup plus des benzylamines, qui sont leurs homologues, que des styrolylamines, qui sont leurs isomères.

Si l'on cherche des points de comparaison dans la série grasse, on trouve que les benzylamines et les métatolylamines ont de grandes analogies avec les amylamines; et les styrolylamines, avec les caprylamines. Le styrolène, comme le caprylène, se forme en abondance et devient le produit dominant.

DEUXIÈME PARTIE.

SÉPARATION DES AMINES.

Il n'est guère de question qui ait exercé à un plus haut point la sagacité des chimistes. Les procédés qu'ils ont employés sont très divers.

Carey-Lea, après avoir préparé les méthylamines par l'azotate de méthyle et l'ammoniaque aqueuse, isola la monométhylamine à l'état d'oxalate ([1]).

Le même chimiste a traité un mélange de mono- et de diéthylamine par l'acide picrique, et a séparé les deux picrates, par cristallisation ([2]).

Il a traité également, par l'acide picrique, un mélange des trois éthylamines. Le picrate de diéthylamine se dépose sous forme d'huile; les deux autres cristallisent ensemble et sont décomposés par la potasse. La mono- et la triéthylamine sont recueillies dans l'eau, et la solution est agitée avec de l'éther, qui enlève la triéthylamine ([3]).

Limpricht a séparé les benzylamines à l'état de chlorhydrates ([4]).

Cannizzaro, avant Limpricht, avait isolé la tribenzylamine en nature, et la monobenzylamine, à l'état de carbonate ([5]).

Tout récemment, M. Vincent a séparé la dipropyl-

([1]) *Chemical News*, t. VI, p. 66. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 145; 1862.

([2]) *Chemical News*, mars et août 1862. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 238; 1862.

([3]) *Chemical News*, août 1862. — *Répertoire de Chimie pure*, p. 446; 1862.

([4]) *Zeitschr. für Chem.*, nouvelle série, t. III, p. 449 (*Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 36; 1884).

([5]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1207.

amine de la tripropylamine, en amenant la première à l'état de nitrosodipropylamine,

$$Az(C^3H^7)^2(AzO),$$

et transformant l'autre en sulfate ([1]).

Le plus remarquable de tous les procédés de séparation des amines est celui qu'imagina Hofmann ([2]), et que perfectionnèrent ensuite MM. Duvillier et Buisine ([3]).

Procédé d'Hofmann. — Hofmann traita un mélange d'éthylamines *sèches* par l'éther oxalique.

La monoéthylamine passa à l'état de diéthyloxamide

$$\begin{array}{l} CO-Az(C^2H^5)H \\ | \\ CO-Az(C^2H^5)H, \end{array}$$

corps cristallisé.

La diéthylamine, à l'état d'éther diéthyloxamique

$$\begin{array}{l} CO-Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO-OC^2H^5, \end{array}$$

bouillant à 260°.

La triéthylamine resta inaltérée, et, comme elle bout à 91°, il fut facile de la séparer par distillation.

Expériences qui montrèrent les imperfections du procédé d'Hofmann. — Wallach et Weist montrèrent que la monéthylamine est susceptible, quand elle est anhydre, de donner l'éther oxamique

$$\begin{array}{l} CO-Az(C^2H^5)H \\ | \\ CO-OC^2H^5, \end{array}$$

en même temps que la diéthyloxamide.

Il y a donc, dans le traitement d'Hofmann, deux éthers oxamiques mélangés, et, comme leurs points d'ébullition

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 208.

([2]) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 66, n° 42, novembre 1860.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXIII, p. 289; 1881.

sont élevés et très voisins, il est difficile de les séparer par distillation.

Wallach et Weist proposèrent de traiter les deux éthers par l'eau froide, qui dissout le monoéthyloxamate d'éthyle seul.

Le fait de la formation des deux éthers oxamiques avait déjà été mis en évidence par une expérience de Heintz ([1]).

En traitant par l'eau chaude la liqueur qui restait après le départ de la triéthylamine, il constata qu'elle s'acidifiait. Il la satura par un lait de chaux et obtint deux sels : le monoéthyloxamate de calcium hydraté

$$\begin{bmatrix} CO - Az(C^2H^5)H \\ | \\ CO - O \end{bmatrix}^2 Ca + 2H^2O,$$

et le diéthyloxamate $\begin{bmatrix} CO - Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO - O \end{bmatrix}^2 Ca.$

Procédé d'Hofmann perfectionné par MM. Duvillier et Buisine. — MM. Duvillier et Buisine se fondèrent sur l'expérience de Heintz pour séparer complètement les bases qui, dans le traitement d'Hofmann, sont amenées à l'état d'éthers oxamiques.

Ils mirent en outre à profit les observations de Wallach et Bœhringer sur les conditions les plus favorables à la production des oxamides. Elles doivent être préparées en présence de l'eau, et à basse température.

MM. Duvillier et Buisine ont appliqué leur procédé à un mélange de plusieurs séries d'amines, et ont indiqué, dans tous leurs détails, les traitements à effectuer ([2]).

La règle qu'ils ont tracée peut s'énoncer ainsi :

1° Verser de l'éther oxalique dans une solution aqueuse riche en *amines primaires*, pour former les oxamides.

([1]) *Annalen der Chemie*, t. CXXVII, p. 46; 1863.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXIII, p. 289; 1881.

2° Verser un mélange d'amines *anhydres* pauvre en bases primaires, dans l'éther oxalique, pour former les éthers oxamiques.

3° Séparer les bases tertiaires par distillation, et transformer les éthers oxamiques en oxamates de calcium, qui seront séparés par cristallisation.

Application, par Reimer, du procédé d'Hofmann à la séparation des isobutylamines. — Reimer a d'abord fractionné les isobutylamines par distillation, et, pour les séparer d'une manière plus parfaite, il a appliqué le procédé d'Hofmann, tel qu'il avait été donné.

Il isola la monoisobutylamine à l'état d'oxamide

$$\begin{array}{l} CO-Az(C^4H^9)H, \\ | \\ CO-Az(C^4H^9)H, \end{array}$$

ce qui était très facile; mais il ne soupçonna pas que l'éther diisobutyloxamique

$$\begin{array}{l} CO-Az(C^4H^9)^2 \\ | \\ CO-OC^2H^5 \end{array}$$

fût mélangé d'éther monoisobutyloxamique

$$\begin{array}{l} CO-(AzC^4H^9)H \\ | \\ CO-OC^2H^5. \end{array}$$

Il indiqua que la diisobutylamine, mise en liberté par l'action de la potasse, bouillait à 122°-125°. J'ai lieu de croire que cette température se rapporte à un mélange d'isobutylamines secondaire et primaire; car, en décomposant par la potasse du chlorhydrate de diisobutylamine pur, j'ai obtenu un liquide distillant, jusqu'à la dernière goutte, à 137°.

Application du procédé de MM. Duvillier et Buisine à la série isobutylique. — Diisobutyloxamide. — En

exposant la préparation des isobutylamines et les premiers traitements qui l'ont suivie, j'ai indiqué que la couche aqueuse avait été évaporée; le sel ammoniac, presque entièrement éliminé par l'alcool; et le résidu soluble, décomposé par la potasse.

Les bases avaient été recueillies dans l'eau, la majeure partie s'était dissoute et se composait de monoisobutylamine. La liqueur aqueuse était donc dans les conditions favorables à la production de l'oxamide isobutylique.

Après addition d'une quantité convenable d'éther oxalique, il se forma, par agitation, des lames aciculaires et des flocons déliés, qui ont nagé à la surface. Les cristaux, recueillis sur un filtre, se sont agglutinés en séchant. L'eau bouillante n'en a presque pas dissous; la petite quantité entrée en solution s'est déposée, par refroidissement, en légers flocons. L'évaporation à sec de la liqueur n'a pas fourni de résidu sensible. La diisobutyloxamide peut donc être considérée comme insoluble dans l'eau, mais seulement quand elle est déjà à l'état cristallisé. Au moment où elle se forme, il arrive, comme aux autres oxamides, qu'une certaine portion reste dissoute, et se présente avec une consistance sirupeuse, après évaporation, même spontanée. Je reviendrai plus tard sur cette circonstance.

La diisobutyloxamide est facilement soluble dans l'alcool, où elle cristallise en fines et longues aiguilles entrelacées, très brillantes, rigides d'aspect et cependant onctueuses au toucher.

Ces aiguilles fondent à 167° sans altération. Une partie se sublime en aiguilles semblables aux premières.

A l'analyse :

I. $0^{gr},500$ ont dégagé $63^{cc},5$ d'azote mesurés à 25° sous la pression corrigée de 759^{mm}.

II. $0^{gr},300$ ont produit $0^{gr},657$ d'acide carbonique et $0^{gr},277$ d'eau.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie
C^{10}	59,72	60,00
H^{20}	10,26	10,00
Az^2	14,13	14,00
O^2	»	16,00
		100,00

Monoisobutyloxamate de calcium :

$$\left[\begin{array}{l} CO - Az(C^4H^9)H \\ | \\ CO - O \end{array}\right]^2 Ca.$$

Après la préparation des isobutylamines par l'ammoniaque aqueuse, la base primaire, retirée de son chlorhydrate, avait été entièrement recueillie dans l'eau. Mais j'avais fait aussi une autre préparation, en me servant d'ammoniaque dissoute dans l'alcool isobutylique. J'avais séparé le sel ammoniac et saturé la liqueur par une *grande quantité* d'acide chlorhydrique. Le résidu salin sirupeux avait été traité par la potasse. Une couche surnageante s'était formée aussitôt, contenant les trois isobutylamines. Cette couche fut séchée et rectifiée. La première portion était très riche en monoisobutylamine, et très propre à fournir, soit l'oxamide, soit l'éther oxamique, de cette base.

J'ajoutai d'abord une quantité d'éther oxalique correspondant à la formation de l'oxamide. Je constatai un échauffement très sensible, mais sans voir de dépôt cristallin. J'ajoutai alors une quantité d'éther oxalique égale à la première, de manière que la dose correspondît à la formation de l'éther oxamique.

J'ai chauffé à reflux pendant plusieurs heures pour terminer la réaction, Hofmann ayant indiqué qu'elle n'est pas complète à froid dans un cas analogue (1).

Dans le but de chasser les bases non combinées, j'ai dis-

(1) *Action de l'éther oxalique sur a diéthylamine.*

tillé une première fois directement jusqu'à ce que la température se fixât à 160°. J'ai ensuite ajouté de l'alcool et distillé de nouveau. Le liquide recueilli n'était plus alcalin.

Le résidu huileux de la distillation a été versé dans de l'eau chauffée modérément, et saponifié par un lait de chaux. La liqueur a été filtrée, et concentrée au bain-marie. Il s'est formé, à la surface, des cristaux peu nets, anastomosés comme les nervures d'une feuille. A la fin, il s'est déposé un corps d'aspect différent. Les premiers dépôts, repris par un grand volume d'alcool bouillant, ont fourni de fines aiguilles très nettes, courtes, un peu mates, qui étaient du monoisobutyloxamate de calcium anhydre. A l'analyse :

I. $0^{gr},518$ ont dégagé $41^{cc},5$ d'azote mesurés à 27° sous la pression corrigée de $754^{mm},3$.

II. $0^{gr},580$ ont été transformés en $0^{gr},239$ de sulfate de calcium.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az^2	8,77	8,53
Ca	12,11	12,19

Diisobutyloxamate de calcium.

$$\left[\begin{array}{l} CO.Az(C^4H^9)^2 \\ | \\ CO.O \end{array}\right]^2 Ca.$$

La seconde fraction des isobutylamines était riche en base secondaire. Elle fut additionnée d'une quantité convenable d'éther oxalique, et soumise à la série de traitements qui viennent d'être décrits. Il se dépose à chaud, en liqueur aqueuse, des réseaux de monoisobutyloxamate de calcium, et par refroidissement un nouveau corps, ayant l'aspect de choux-fleurs. La séparation fut complétée par cristallisation dans l'alcool. Le monoisobutyloxamate se dépose d'abord, en aiguilles courtes. Après concentration, on voit se former, au fond du vase, des

bâtonnets renflés aux deux bouts. Repris par de l'alcool neuf, ils se transforment en longues aiguilles flexibles et soyeuses, qui sont du diisobutyloxamate de calcium anhydre. A l'analyse :

I. $0^{gr},472$ ont dégagé $27^{cc},5$ d'azote mesurés à 26° sous la pression corrigée de $759^{mm},5$.
II. $0^{gr},506$ ont été transformés en $0^{gr},156$ de sulfate de calcium.

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Az^2	6,45	6,45
Ca	9,09	9,06

Les deux isobutyloxamates de calcium n'avaient pas encore été préparés.

Leur séparation, à l'aide de l'eau et de l'alcool, est très facile. Celui qui correspond à la base primaire est le moins soluble, suivant une loi déjà observée dans les séries méthylique et éthylique.

Après avoir éliminé le calcium par l'acide oxalique, on peut avoir les bases pures, à l'aide de la potasse.

Mais ce procédé de séparation n'est pas avantageux, parce que le rendement en isobutyloxamates est faible.

Résultats obtenus en essayant d'éliminer par distillation les bases non transformées par l'éther oxalique. — Il existe une difficulté qui tient à la haute température d'ébullition de la triisobutylamine.

Hofmann, en traitant par l'éther oxalique les trois méthylamines et les trois éthylamines, a pu facilement séparer par distillation, d'une part, la triméthylamine qui bout à 9° et, d'autre part, la triéthylamine qui bout à 91° ; mais il n'est pas aussi aisé de chasser la triisobutylamine qui bout à 186°.

Dans le but de favoriser le départ de cette base, j'ai additionné d'alcool l'éther diisobutyloxamique brut. La

distillation commença à 80° et s'arrêta à 160°. Le liquide recueilli avait une certaine alcalinité.

Une nouvelle addition d'alcool, suivie de distillation, donna un liquide moins alcalin. Le produit d'une troisième distillation fut sensiblement neutre.

Les liqueurs alcalines, réunies, furent additionnées d'acide chlorhydrique, et évaporées.

Il y eut un résidu brun, pâteux, que j'ai lavé à l'éther et à l'alcool. La matière, parfaitement décolorée, était alors peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle a cristallisé, dans l'alcool, en magnifiques paillettes rectangulaires, du plus vif éclat.

Une solution de ces paillettes, additionnée de nitrate d'argent, a donné un précipité non caillebоté, et ressemblant à l'oxalaque argentique.

L'analyse a montré que le nouveau corps pailleté était, contre toute prévision, de l'oxalate acide de diisobutylamine

$$\begin{array}{l} \text{CO-OH, Az}(C^4H^9)^2H \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$$

I. $0^{gr},5525$ transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de $0^{gr},343$.

II. $0^{gr},469$ ont dégagé $27^{cc},5$ d'azote mesurés à 27°, sous la pression corrigée de 758^{mm}.

III. $0^{gr},300$ ont produit $0^{gr},600$ d'acide carbonique et $0^{gr},269$ d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

		Expérience.	Théorie.
I.	CO.OH | CO.OH	41,08	41,09
II.	Az	6,45	6,39
III.	C^{10}	54,54	54,80
	H^{21}	9,96	9,59

La liqueur de lavage de l'oxalate de diisobutylamine, ayant été concentrée, abandonna de nouvelles portions du même corps, par lavage à l'éther et à l'alcool.

Le traitement a été poussé jusqu'au bout, et le *produit cristallisé* a toujours été le même.

J'ai constaté directement, par l'expérience, que la diisobutylamine pure, additionnée d'une quantité convenable d'éther oxalique et d'un peu d'acide chlorhydrique, se transformait, par évaporation au bain-marie, en oxalate acide de diisobutylamine, bien cristallisé et parfaitement incolore. Le produit sirupeux, qui accompagnait ce corps dans l'opération précédemment décrite, était du chlorhydrate de triisobutylamine, qui refuse de cristalliser quand on le concentre, et disparaît peu à peu, au bout de plusieurs jours.

Il résulte de toutes ces observations qu'en voulant éliminer, par distillation, la triisobutylamine, on chasse, en même temps, une partie de la diisobutylamine, transformée, ou non, par l'éther oxalique.

La triisobutylamine ne peut être séparée de ce mélange par l'acide chlorhydrique. Mais l'oxalate acide de diisobutylamine, qui se forme dans ces conditions, et qui possède une solubilité si faible, indique le nouveau procédé à suivre.

Traitement des eaux mères de la diisobutyloxamide. — J'ai indiqué, plus haut, que j'avais formé la diisobutyloxamide en liqueur aqueuse. L'eau mère était un peu alcaline. Je la neutralisai par l'acide chlorhydrique, et évaporai au bain-marie.

J'ai obtenu ainsi une masse gélatineuse, parfaitement blanche. Je l'ai reprise par un volume suffisant d'alcool. Il resta une poudre fine, qui refusa de se dissoudre ; en laissant refroidir, il s'en précipita un peu. Cette substance fut reconnue, à l'analyse, pour de l'oxalate neutre d'ammoniaque hydraté :

$$\begin{array}{l}\mathrm{CO{-}OH,\,AzH^3}\\ |\\ \mathrm{CO{-}OH,\,AzH^3}\end{array} + \mathrm{H^2O}.$$

I. $0^{gr},3045$ exposés à l'étuve à 110° ont perdu $0^{gr},0385$, ce qui correspond à 12,66 pour 100 d'eau de cristallisation. Le calcul indique 12,67 pour 100.

II. $0^{gr},266$ de la substance déshydratée ont dégagé, par l'action de la soude, une quantité d'ammoniaque correspondant à $0^{gr},21$ d'acide sulfurique.

III. $0^{gr},265$ de la substance déshydratée, étant transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de $0^{gr},290$.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Théorie.
$(AzH^3)^2$	27,38	27,41
$(CO.OH)^2$	72,41	72,58

La quantité d'oxalate d'ammoniaque était très petite, et sa présence s'explique très bien par l'hydratation de l'oxamide, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

La liqueur alcoolique, d'où s'était déposé l'oxalate d'ammoniaque, étant filtrée encore chaude, il se forma de grandes et larges lames, qui furent reconnues, à l'analyse, pour de l'oxalate neutre de monoisobutylamine anhydre

$$\begin{array}{l} CO\text{-}OH\,Az(C^4H^9)H^2 \\ | \\ CO\text{-}OH\,Az(C^4H^9)H^2 \end{array}$$

I. $0^{gr},646$, transformés en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont fourni un poids de $0^{gr},373$.

II. $0^{gr},389$ ont dégagé 42^{cc} d'azote, mesurés à 22°, sous la pression corrigée de 758^{mm}.

III. $0^{gr},300$ ont produit $0^{gr},557$ d'acide carbonique et $0^{gr},500$ d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à

		Expérience.	Théorie.
I.	$\left\{\begin{array}{l} CO\text{-}OH \\ \vert \\ CO\text{-}OH \end{array}\right\}$	38,20	38,13
II.	Az^2	12,02	11,86
III.	C^{10}	50,64	50,84
	H^{24}	10,59	10,17

L'oxalate neutre de monoisobutylamine, obtenu ainsi, était en plus grande quantité que la diisobutyloxamide recueillie d'abord. Il résulte de la transformation de l'oxamide dissoute, et l'on voit qu'il importe, pour avoir l'oxamide, d'opérer en solution concentrée.

La liqueur alcoolique, par plusieurs concentrations, donna encore des dépôts d'oxalate neutre de mono-isobutylamine, puis de nouveaux cristaux, en fines aiguilles, d'un éclat modéré.

Ces aiguilles furent reconnues, à l'analyse, pour de l'oxalate acide de monoisobutylamine hydraté.

$$\left.\begin{array}{l} \text{CO-OH, Az}(C^4H^9)H^2 \\ | \\ \text{CO-OH} \end{array}\right\} + \frac{1}{2}H^2O.$$

I. $0^{gr},483$, exposés à l'étuve à 110°, ont perdu $0^{gr},025$ d'eau, ce qui correspond à 5,18 pour 100 d'eau de cristallisation ; le calcul indique 5,23 pour 100.

II. $0^{gr},197$ de la substance déshydratée, convertis en oxalate, puis en sulfate de calcium, ont donné un poids de $0^{gr},165$.

III. $0^{gr},260$ de la substance déshydratée ont dégagé 20^{cc} d'azote, mesurés à 23°, sous la pression corrigée de 761^{mm}.

IV. $0^{gr},458$ de la substance déshydratée ont produit $0^{gr},739$ d'acide carbonique et $0^{gr},345$ d'eau.

Ce qui correspond, en centièmes, à

		Expérience.	Théorie.
II.	$\left\{\begin{array}{l} \text{CO-OH} \\ | \\ \text{CO-OH} \end{array}\right\}$....	55,08	55,21
III.	Az.............	8,68	8,58
IV.	C^6...........	43,99	44,16
	H^{13}..........	8,36	7,98

La liqueur alcoolique abandonna plusieurs dépôts semblables d'oxalate acide de monoisobutylamine.

En dernier lieu, il se forma, en même temps, des pail-

lettes d'oxalate acide de diisobutylamine, reconnaissables à leur forme et à leur éclat. En reprenant la matière par de l'alcool neuf, l'oxalate acide de diisobutylamine, qui était le moins abondant, mais le plus insoluble, cristallisa à l'état de pureté. L'oxalate acide de monoisobutylamine se déposa ensuite, mais mélangé de quelques paillettes brillantes de l'autre oxalate.

La quantité de ce dernier dépôt était d'ailleurs très petite, et il n'y avait plus intérêt à en retirer les bases.

Il ressort de cet exposé qu'en traitant la solution aqueuse d'isobutylamines *directement* par l'acide oxalique, on aurait séparé, dans d'excellentes conditions, la base primaire de la secondaire.

Le même acide peut très bien servir à purifier la triisobutylamine, mélangée d'un peu de diisobutylamine. Je l'ai employé en solution alcoolique très concentrée.

Il se forma un précipité en grains, qui augmenta par addition d'un grand volume d'éther. Ce précipité était de l'oxalate acide de diisobutylamine. Quant à l'oxalate de triisobutylamine, il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Je l'ai décomposé par la potasse, puis j'ai formé le chlorhydrate et le chloroplatinate de triisobutylamine. Obtenu en liqueur aqueuse très concentrée, ce chloroplatinate se précipite presque entièrement. La masse cristalline, broyée, a été analysée et reconnue parfaitement pure. L'eau de lavage éthérée a été évaporée à sec; le résidu, lavé à l'éther, était encore pur; la nouvelle eau de lavage a encore été évaporée, mais le nouveau résidu, formé presque uniquement de chlorure de platine, s'est rapidement dissous, quand je l'ai repris par l'éther.

La diisobutylamine se différencie nettement des deux autres isobutylamines par son oxalate acide. Dès qu'on verse, dans la diisobutylamine, de l'acide oxalique dissous

dans l'eau ou dans l'alcool, il se forme un précipité en grains très abondant, qui, redissous à l'ébullition, se présente en belles paillettes rectangulaires. Ces paillettes, déposées dans l'alcool, ont le plus vif éclat; mais l'évaporation de la liqueur *alcoolique* donne, à la fin, un composé très abondant aussi, qui promet d'être le type d'une nouvelle famille de corps. J'en ferai l'étude dans un autre Mémoire.

Dans leur travail sur la séparation des ammoniaques composées, MM. Duvillier et Buisine avaient recueilli une grande quantité d'oxalate acide de diéthylamine, en faisant bouillir avec un grand volume d'eau la liqueur qui contenait l'éther diéthyloxamique.

J'ai reconnu que l'oxalate acide de monoéthylamine cristallisait également très bien, et était peu soluble.

L'oxalate de triéthylamine cristallise assez facilement, et il est beaucoup plus soluble que les deux autres.

Dans la recherche de petites quantités d'éthylamines libres, j'ai traité la liqueur aqueuse par l'éther oxalique. J'ai recueilli un précipité d'oxamide ordinaire, et il est resté un résidu sirupeux. Je l'ai additionné d'acide chlorhydrique, et j'ai évaporé.

Toute trace de matière sirupeuse avait disparu et, par un traitement à l'alcool, j'ai séparé, avec la plus grande facilité, l'oxalate d'éthylamine de l'oxalate d'ammoniaque.

Il est donc quelquefois très utile de recourir à la forme des oxalates, dans le traitement des amines, et, comme on peut employer l'acide oxalique directement, on voit tout le parti qu'on peut en tirer dans certains cas. Seulement, il y a des oxalates qui cristallisent difficilement, et, parmi ceux qui sont bien cristallisés, il existe, d'une série à l'autre, des ressemblances qui peuvent les faire confondre, dans un mélange. Toute confusion est impossible, au contraire, quand on traite, comme ont fait MM. Duvil-

lier et Buisine, un mélange de plusieurs familles d'amines par l'éther oxalique. Les oxamides entre elles, et les oxamates entre eux, présentent une gradation dans leurs solubilités, qui permet de les séparer sûrement.

Le procédé de séparation par l'éther oxalique, tel qu'il a été perfectionné par MM. Duvillier et Buisine, rend les plus grands services dans les séries méthylique et éthylique.

Il n'est pas aussi utile dans les autres séries, parce que les bases deviennent de moins en moins solubles dans l'eau, et de plus en plus aptes à être séparées par distillation.

On sait, en effet, que la cause pour laquelle Hofmann proposa l'emploi de l'éther oxalique, c'est la difficulté que la tension de vapeur des éthylamines opposait à la rectification.

Mais, pour les autres bases, la distillation a été employée avec succès.

Siersch a séparé ainsi la monoisopropylamine, bouillant à 31°,5, et la diisopropylamine, bouillant à 83°,5. Reimer a fractionné les isobutylamines en une portion passant avant 110°, riche en base primaire, et une portion passant de 110°-130°, riche en base secondaire. M. Vincent, avec l'appareil Le Bel, a recueilli, d'une part, un liquide passant avant 78°, formé surtout de monopropylamine et un liquide passant de 78° à 156°, contenant de la dipropylamine avec un peu de tripropylamine.

J'ai constamment employé la distillation fractionnée dans la présente étude. Pour les hautes températures, je me suis servi de simples cornues. Il y a peu de corps qui se séparent aussi facilement. Dès lors, on conçoit que, pour achever la séparation, il peut se présenter un ou plusieurs procédés, qui, d'abord, n'auraient pas réussi.

Ainsi, quand la diisobutylamine contient une forte proportion de triisobutylamine, on obtient, en ajoutant de l'acide chlorhydrique et évaporant, une masse pâteuse, et, si l'on reprend par l'éther, le chlorhydrate de triisobutylamine se dissout, et entraîne en solution une grande partie de l'autre chlorhydrate. Au contraire, quand la diisobutylamine a été rectifiée, on obtient un chlorhydrate incolore, facile à laver à l'éther, et parfaitement pur.

De même, la tripropylamine, obtenue par rectification, contient encore un peu de dipropylamine; cependant, si l'on amène son chlorhydrate en solution aqueuse très concentrée, et qu'on verse une solution très concentrée de chlorure platinique, on obtient une masse solide (en petits cristaux) de chloroplatinate de tripropylamine pur. L'eau de lavage éthérée abandonne des cristaux du même corps. Le prix élevé du platine empêche de généraliser l'emploi de son chlorure, pour la séparation de nombreuses amines; mais on peut toujours y recourir, quand le chloroplatinate est peu soluble, pour estimer très sûrement la pureté de la base et juger des résultats d'une opération.

Dans d'autres cas, il existe des combinaisons courantes, qui peuvent être utilisées pour la séparation complète des amines, sur une grande échelle. L'isomorphisme n'est pas à redouter; la plus grande difficulté réside dans l'altération que les combinaisons des amines éprouvent souvent, pendant la concentration. Ainsi le chlorhydrate de dicaprylamine, par évaporation spontanée, cristallise en paillettes peu solubles; si, au contraire, on chauffe sa dissolution au bain-marie, on obtient un résidu sirupeux.

Lorsque les composés cristallisent bien, il est aisé de les séparer, même quand leurs solubilités sont peu différentes. Tels sont les chlorhydrates de di- et de triamylamine. Le

plus abondant se dépose d'abord, l'autre n'apparaît qu'à la fin. Leurs aspects sont nettement tranchés quand ils cristallisent dans l'eau : l'un est en paillettes anhydres; l'autre, en aiguilles hydratées. Le travail de la séparation est simplifié souvent, par les conditions où les amines se trouvent préparées : les bases libres sont toutes séparées des bases combinées, et les bases solubles peuvent être retirées, par lavage, des bases insolubles. Dans ce dernier cas, il faut avoir égard au partage qui s'établit entre les dissolvants.

Dans les préparations comparatives faites en liqueur alcoolique, les amines libres peuvent, à un moment donné, être mises en évidence, par addition d'eau. Mais c'est aussi un moyen de les recueillir pour en faire l'étude. Avec les amines libres se trouvent, dans les conditions où j'ai opéré, l'éther qui n'a pas été transformé et un peu d'alcool correspondant. La présence de ces corps est quelquefois très gênante. Les iodures d'amylammoniums qui en sont imprégnés refusent de se dissoudre dans l'eau. Le chlorure de capryle maintient le chlorhydrate de dicaprylamine à l'état pâteux ; il est nécessaire de faire bouillir le sel avec un grand volume d'eau, et de séparer, par filtration, la couche huileuse qui se forme.

Enfin, dans le traitement des amines, on rencontre souvent un carbure diatomique ([1]), qui peut être :

Soit un gaz,

Soit un liquide, bouillant à une température basse ou à une température élevée,

Soit un solide.

([1]) Avec le carbure principal, il y a d'autres corps sur lesquels je reviendrai.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES ÉTHERS SUR LES AMINES PURES.

J'ai expliqué, dans la première Partie de ce travail, la formation des différents produits d'une même opération, par la faculté que possèdent l'ammoniaque et les bases les moins élevées de déplacer les autres amines. C'est ce qui fait que le *sel d'ammoniaque* va en s'accumulant, et que les amines peuvent se transformer successivement, et arriver au dernier terme de la progression. Il me reste à faire voir que, dans l'action d'un éther sur une amine pure déterminée, la nouvelle amine est déplacée par la première, de telle façon que la première soit à l'état de sel, et la deuxième à l'état libre. La nouvelle amine peut se transformer à son tour, et donner naissance, selon le cas, à un sel d'ammonium quaternaire.

J'ai, en outre, à rechercher pour quelle cause, dans la préparation des amines, tantôt l'action arrive à une base quaternaire, et tantôt s'arrête à une amine tertiaire et même secondaire, alors qu'il reste encore en présence une amine libre et un éther. La limite qui s'établit est-elle analogue à celle qu'on trouve dans un grand nombre de réactions de la Chimie organique, dans l'éthérification, par exemple? Peut-on reculer cette limite par une élévation de température, par une prolongation de durée, par l'excès d'un des corps réagissants? Y a-t-il simplement un état d'équilibre que l'on peut modifier ou un obstacle absolu qu'on ne peut franchir? La production de l'isobutylène, qui fait éclater les tubes à la fin de l'opération, celle du caprylène et du styrolène, qui tiennent tant de place dans le produit final, sont-elles dues à l'influence de la chaleur et de l'eau sur l'éther seul ou à l'influence de la chaleur sur l'éther et l'amine ensemble?

Pour éclaircir tous ces points, il faut séparer les circonstances, qui se trouvent réunies dans la préparation première des amines, et étudier à part l'action des éthers sur les amines pures, dans des conditions déterminées de proportion et de température.

ÉTHYLAMINES.

Action de la triéthylamine sur le chlorure d'éthyle en proportion équimoléculaire. — Je rappellerai que dans la préparation des éthylamines ([1]), les deux tiers du chlorure d'éthyle sont transformés à 50°, après quelques heures; en portant la température à 80° pendant douze heures, l'action ne paraît guère s'avancer, et il y a de la triéthylamine libre avec du chlorure d'éthyle. C'est ici un cas d'équilibre que l'on peut modifier par une élévation *suffisante* de la température. En effet, à 150°, le chlorure d'éthyle est épuisé, et l'on trouve une grande quantité de chlorure de tétréthylammonium.

La production de ce chlorure doit s'expliquer, selon moi, par l'*union* de la triéthylamine libre au chlorure d'éthyle.

Bien que cette *combinaison* me parût très probable, j'ai voulu l'effectuer, à part, avec de la triéthylamine et du chlorure d'éthyle en proportion équimoléculaire.

La triéthylamine était en solution alcoolique assez faible ($1^{cc} = 0^{gr},1$ d'acide sulfurique). Après avoir chauffé vingt-quatre heures à 150°, je trouvai $1^{cc} = 0^{gr},05$ d'acide sulfurique.

Je chauffai encore vingt-quatre heures à 160°, et je trouvai $1^{cc} = 0^{gr},03$ d'acide sulfurique.

La réaction s'accomplissait donc avec une certaine difficulté, et elle allait en se ralentissant.

Dans les expériences de Grove et de MM. Duvillier et

([1]) P. 477.

Buisine, sur la préparation des éthylamines en liqueur alcoolique, la température n'était que de 100°. Il est possible qu'ils aient obtenu plus de chlorure de tétréthylammonium, si la température avait été plus élevée; mais il est plus probable que tout le chlorure d'éthyle se serait épuisé, par la formation plus facile des premières bases. En solution aqueuse, au contraire, grâce à la différence des conditions physiques de l'ammoniaque et de la triéthylamine, il arrive qu'au moment où la température est suffisante pour que la triéthylamine se combine, la combinaison a lieu effectivement, et les circonstances sont les mêmes que celles de l'expérience directe.

PROPYLAMINES.

Action du chlorure de propyle sur la tripropylamine pure en proportion équimoléculaire. — A froid, on ne voit se former aucun cristal. A 150°, rien n'apparaît encore. A 170°, une petite couche brune commence à se former au fond. A 190°, cette couche occupe, après quinze heures, la moitié du volume total. La couche surnageante est parfaitement incolore. De nombreuses bulles traversent la liqueur. Après trois jours d'expériences je laisse refroidir et j'ouvre le tube. Il s'échappe un jet impétueux d'un gaz qui brûle avec une flamme très éclairante, un peu fuligineuse. C'est du propylène. Recueilli sur l'eau et agité avec du brome, il donne le bromure $C^3H^6Br^2$, qui, bien lavé et bien sec, est parfaitement limpide et incolore.

A l'analyse, $0^{gr},182$ ont donné

Bromure d'argent........... $0^{gr},338$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2.............	79,02	79,21

Dans le tube d'où s'est échappé le propylène, il reste un peu de tripropylamine et de chlorure de propyle, surnageant la couche brune, qui s'est prise en une masse de belles paillettes. Ces paillettes deviennent déliquescentes aussitôt que le liquide qui les imprégnait s'est évaporé. Un traitement par la potasse (sur une partie) montre qu'elles renferment des propylamines volatiles et pas de tétrapropylammonium. En solution concentrée, elles donnent, par addition de chlorure platinique, un mélange de chloroplatinates de di- et de tripropylamine, dans lequel le premier sel domine.

Ainsi, quand on veut pousser l'action du chlorure de propyle au delà de la tripropylamine, il y a d'abord reproduction de la base, à l'état de chlorhydrate ; puis, quand on élève encore la température, rétrogradation vers la dipropylamine.

Le chlorhydrate de tripropylamine, formé à 170°, subsiste, en partie du moins, à 190° ; le chlorhydrate de dipropylamine, qui apparaît plus tard, semble se former surtout aux dépens de la tripropylamine et du chlorure de propyle en présence.

Action de l'iodure de propyle sur la triisopropylamine pure en proportion équimoléculaire. — Au bout de douze heures à froid, toute la colonne liquide est traversée par des lames. A 80°, les cristaux ne paraissent guère augmenter. A 105°, la réaction s'avive ; à 120°, elle devient très rapide. Le liquide paraît transformé complètement en aiguilles serrées. Elles sont parfaitement incolores. A l'ouverture du tube, il n'y a pas de jet gazeux ; mais les aiguilles, étant pressées, abandonnent un liquide. La réaction n'est accomplie qu'à moitié. En maintenant la température, elle refuse d'aller plus loin. A 150°-160°, elle se complète ; quelques points rouges apparaissent : c'est le signe d'une altération. L'expérience a duré six heures. Le tube étant ouvert, il s'échappe un peu de propylène,

reconnaissable à sa flamme et à son odeur. Le produit solide est presque absolument sec; je le dissous dans un peu d'eau chaude, et j'ajoute un excès de potasse. Quelques gouttelettes huileuses se séparent, et la liqueur se prend en masse : c'est l'iodure de tétrapropylammonium qui se dépose.

Cette expérience directe montre pourquoi l'iodure de propyle, avec l'ammoniaque aqueuse, permet d'arriver à la base quaternaire. Les conditions de température sont les mêmes.

A la fin, il se produit un peu de propylène et l'iodhydrate d'une propylamine.

ISOBUTYLAMINES.

Les isobutylamines sont les premières bases qui m'aient offert un exemple de rétrogradation, dans les circonstances où les amines se forment et progressent. De tous les phénomènes de rétrogradation, c'est le plus net et le plus persistant que j'aie observé.

Action de la triisobutylamine sur le chlorure d'isobutyle en proportion équimoléculaire. — Je me proposai d'abord d'examiner l'action à froid. J'enfermai les deux corps dans un tube scellé. Au bout de plusieurs mois, je ne vis aucun cristal.

J'introduisis un mélange semblable dans un ballon à réfrigérant ascendant. Je chauffai au bain de sable. L'ébullition se fit à 80°.

Au bout de quelques heures, quelques paillettes apparurent. Elles allèrent en augmentant, et se réunirent en boules. Au bout de trois jours, et bien que leur poids fût très faible, il ne parut pas s'en former davantage; je les recueillis; une fois que le liquide dont elles étaient imprégnées se fut évaporé, elles devinrent d'un blanc mat. Elles n'étaient nullement déliquescentes, et se prêtaient fort bien à l'analyse.

Je dosai d'abord le chlore : $0^{gr},509$ ont donné :

Chlorure d'argent............. $0^{gr},442$

Ces nombres présentent un grand écart avec la composition du chlorure de tétraisobutylammonium.

	Expérience.	Formule $Cl\,Az(C^4H^9)^4$.
Cl..................	21,45	12,79

La coïncidence est parfaite avec la formule du chlorhydrate de diisobutylamine.

	Expérience.	Formule $H\,Cl\,Az(C^4H^9)^2H$.
Cl...............	21,45	21,48

Je formai le chlorhydrate de diisobutylamine directement, et le comparai au produit que j'avais d'abord tenus pour du chlorure de tétraisobutylammonium. Ils avaient mêmes aspects, mêmes solubilités dans l'eau, l'alcool, l'éther, mêmes manières d'être en général. J'en fis l'analyse complète. Les résultats coïncidèrent parfaitement.

Je crus à une légère impureté de la triisobutylamine. Je repris la liqueur non transformée, et l'enfermai en tube, pour la chauffer à 100°. Il se déposa, à chaud, de belles paillettes dans toute la masse du liquide. Par refroidissement, il s'en déposa encore un peu; mais le poids total était faible. En maintenant la température, la quantité des paillettes n'augmentait pas. L'équilibre correspondant à cette température était atteint.

Je recueillis les paillettes; elles ressemblaient complètement à celles que j'avais obtenues; néanmoins j'en fis l'analyse, et je trouvai encore la composition du chlorhydrate de diisobutylamine pur.

Il m'était difficile de croire maintenant à une impureté de la base; néanmoins je voulus poursuivre l'expérience. La liqueur non transformée fut remise en tube et chauffée

encore à 100°. Les mêmes paillettes de chlorhydrate de diisobutylamine se formèrent. Je recherchai s'il n'y avait pas une autre substance en solution dans la liqueur. Je distillai, dans un vide partiel, pour réduire l'influence de la température d'ébullition de la triisobutylamine sur le sel qui pouvait être dissous. Le résidu fut *très faible*, et c'était encore du chlorhydrate de diisobutylamine ([1]). Il n'y avait donc pas à craindre de détruire le chlorure de tétraisobutylammonium, en reprenant la liqueur qui restait après chaque opération, pour la chauffer encore; je ne m'arrêtai que lorsque tout fut épuisé, et, jusqu'à la fin, j'obtins du chlorhydrate de diisobutylamine pur.

J'étais plus éloigné du tétraisobutylammonium que ne l'avait été Reimer. Je ne pouvais croire, d'après les précautions prises, que j'avais détruit la base quaternaire, après l'avoir formée. Je songeai donc à l'obtenir dans d'autres conditions.

On a souvent employé un excès d'éther pour s'élever dans la série des amines.

Malgré le désir que j'avais de rester fidèle à la règle de la proportion équimoléculaire, je fis un essai à 100° avec 2^{mol} de chlorure d'isobutyle pour 1^{mol} de triisobutylamine; il se forma encore du chlorhydrate de diisobutylamine.

Je réfléchis alors que, la triisobutylamine étant une base extrêmement faible, il était admissible, *a priori*, qu'une combinaison partielle fût favorisée, tout aussi bien par un excès de base que par un excès d'éther. Je renversai donc la proportion. Même insuccès : toujours du chlorhydrate de diisobutylamine.

Reimer, du moins, en annonçant qu'il avait obtenu du bromhydrate de triisobutylamine, avait écrit l'équation

---

([1]) Ce résidu ne préexistait pas en totalité; il résultait en partie de la réaction de l'éther et de la base, pendant la distillation.

qui exprimait la formation de l'isobutylène

$$« Az(C^4H^9)^3 + Br C^4H^9 = HBr, Az(C^4H^9)^3 + C^4H^8 ».$$

Pour ma part, je n'avais pas mis le carbure en évidence. Il est vrai qu'aux températures où j'avais opéré l'action s'arrêtait, lorsque la quantité des produits était petite. Je fis un nouvel essai, en élevant constamment la température. A 170°-180°, le tube se remplit très rapidement d'une masse compacte de paillettes parfaitement incolores, surnagée d'un liquide, incolore aussi, qui était agité par la plus violente ébullition.

Je laissai refroidir, et j'ouvris le tube. Il s'échappa des torrents d'un gaz, dont je recueillis une partie sur l'eau. Ce gaz brûlait avec une flamme très éclairante et fuligineuse. Il était absorbé par le brome : c'était de l'isobutylène. Le bromure $C^4H^8Br^2$, bien lavé et bien sec, a été analysé; 0gr, 203 ont donné :

Bromure d'argent............. 0gr,352

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2	73,78	74,07

Après le départ de l'isobutylène, il restait, dans le tube, un cylindre compact de paillettes. C'était du chlorhydrate de diisobutylamine pur, qui résultait de la transformation *intégrale* de la triisobutylamine, selon l'équation

$$Az(C^4H^9)^3 + Cl C^4H^9 = HCl, Az(C^4H^8)^2H + 2C^4H^8.$$

J'ai examiné, dans l'exposé préliminaire de mes vues théoriques, le mécanisme des transformations, dont nous ne connaissons que les résultats bruts.

En discutant l'hypothèse où il y aurait eu formation, puis rétrogradation du chlorure de tétraisobutylammonium, j'ai fait observer que le chlorhydrate de triisobutylamine devait rétrograder à son tour, et de la même manière.

J'ai constaté, par l'expérience directe, que cette rétrogradation a lieu effectivement. Le chlorhydrate de triisobutylamine est un sel très soluble; le chlorhydrate de diisobutylamine cristallise assez facilement dans l'eau, et facilement dans l'alcool isobutylique. J'ai introduit, dans un tube, 1^{mol} de *triisobutylamine* pour 1^{mol} d'acide chlorhydrique très concentré. Dans un autre tube, j'ai ajouté, en outre, un peu d'alcool isobutylique. En chauffant à 180°-190° et laissant refroidir, je vis des lames de chlorhydrate de diisobutylamine se former dans la liqueur isobutylique. En ouvrant le tube, il s'échappa un jet d'isobutylène. L'autre tube ne donna ni cristaux, ni jet gazeux. Mais, en portant la température à 200°-210°, il y eut formation d'isobutylène et cristallisation du chlorhydrate de diisobutylamine en liqueur aqueuse. Ce sel d'ailleurs a été analysé et reconnu d'une pureté parfaite.

La rétrogradation du chlorhydrate de triisobutylamine tout formé est beaucoup plus lente, bien plus difficile et bien moins complète que celle de la triisobutylamine libre en présence du chlorure d'isobutyle.

C'est pourquoi il ne me paraît pas certain ici que la rétrogradation soit précédée d'une progression, et la moitie de l'isobutylène qui s'élimine me semble, sans trop de difficulté, pouvoir provenir de l'amine rétrogradante.

Action du chlorure d'isobutyle sur la diisobutylamine en proportion équimoléculaire. — Le chlorure d'isobutyle n'agit pas à froid sur la diisobutylamine. La chaleur détermine une action, mais lente. On voit de grandes lamelles de chlorhydrate de diisobutylamine se déposer, à chaud. Ce sel résulte du déplacement que la diisobutylamine fait subir à la triisobutylamine.

La diisobutylamine se *combine* d'abord au chlorure d'isobutyle, selon l'équation

$$Az(C^4H^9)^2H + ClC^4H^9 = HCl, Az(C^4H^9)^3.$$

Le nouveau sel est ensuite décomposé, suivant l'équation

$$Az(C^4H^9)^2H + HCl, Az(C^4H^9)^3 = HCl, Az(C^4H^9)^2H + Az(C^4H^9)^3$$

Ces transformations se renouvellent indéfiniment. Le chlorhydrate de diisobutylamine va en s'accumulant, ainsi que la triisobutylamine. Cette base, à son tour, finit par réagir sur le chlorure d'isobutyle, et il y a rétrogradation, avec élimination d'isobutylène.

Action de l'iodure d'isobutyle sur la triisobutylamine en proportion équimoléculaire.

Première expérience.

La triisobutylamine n'agit point, à froid, sur l'iodure d'isobutyle. J'ai fait une première expérience, à chaud, pour reconnaître s'il se formait un sel de diisobutylamine, comme j'en avais obtenu avec le chlorure d'isobutyle, ou un sel de triisobutylamine, comme Reimer l'avait indiqué dans l'action du bromure isobutylique. J'ai chauffé graduellement jusqu'à 170°. Il y a deux couches : l'inférieure, d'abord verte, puis rouge; l'autre, parfaitement incolore.

A l'ouverture du tube, je recueillis un gaz qui brûlait avec une flamme éclairante et fuligineuse, et qui était absorbé par le brome : c'était de l'isobutylène. Le liquide incolore qui restait dans le tube passa à la distillation, de 118°, point d'ébullition de l'iodure d'isobutyle, à 186°, point d'ébullition de la triisobutylamine. La couche inférieure contenue dans le tube s'était prise en une masse pâteuse rouge. Cette masse a été reprise par l'eau, et additionnée d'un excès de potasse. Les bases, mises en liberté, ont été séchées et rectifiées. La première portion, qui a passé dans le voisinage de 140°, a fourni, avec une solution

d'acide oxalique, un abondant précipité caractéristique d'oxalate acide de diisobutylamine

$$\begin{array}{l} CO-OH, Az(C^4H^9)^2H \\ | \\ CO-OH \end{array}$$

La deuxième portion passa à 180°-186°. Additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine, elle a donné un précipité caractéristique de chloroplatinate de triisobutylamine.

Le résultat de l'expérience différait donc, à la fois, de celui que Reimer avait signalé pour le bromure d'isobutyle, et de celui que j'avais trouvé pour le chlorure. A vrai dire, les deux résultats étaient réunis dans une même expérience. Ils correspondaient à des températures différentes : l'iodhydrate de triisobutylamine s'était formé le premier, mais difficilement et avec lenteur; dès que la température avait été suffisante, l'iodhydrate de diisobutylamine s'était formé, à son tour, et avec une grande rapidité. Il est possible qu'une partie de l'iodhydrate de triisobutylamine ait rétrogradé, mais il semble que l'autre iodhydrate se soit produit, de préférence, aux dépens de l'éther et de la base qui n'avaient pas encore réagi.

Deuxième expérience.

Je fis une deuxième expérience, dans le but de saisir le moment le plus favorable à la production de l'iodure de tétraisobutylammonium. Je chauffai très lentement, de manière à bien suivre l'action de la chaleur. Je vis quelques paillettes se former à chaud, et cesser d'augmenter vers 80°. Je les recueillis, quoiqu'il fût impossible d'en faire l'analyse quantitative, mais seulement pour les reconnaître, qualitativement, à l'action de la potasse. La potasse donna une couche surnageante, qui se volatilisa spontanément, en dégageant l'odeur aromatique particulière aux isobutylamines. La liqueur, qui avait été séparée

des paillettes, fut remise en tube, et chauffée à 120°. Il se forma encore des paillettes, plus abondantes, et quelques gouttelettes rouges apparurent. Au bout de vingt heures, il y eut une petite couche rouge très visible. Je chauffai à 130°. Après vingt heures, la couche rouge égalait le quart du volume total. Par refroidissement, elle se solidifia. A l'ouverture du tube, il y eut un jet d'isobutylène. La masse solide, traitée par la potasse, abandonna une huile volatile.

Troisième expérience.

J'avais cru remarquer, en faisant des recherches analogues dans la série amylique, que la présence de l'alcool retardait le moment où la base quaternaire cessait de se former. Je fis un essai de ce genre sur la triisobutylamine. J'ajoutai d'abord un volume d'alcool égal à celui de la base, et je chauffai à 140°. Il se forma deux couches : la supérieure, parfaitement incolore, et l'autre, peu colorée. Cette seconde couche est sirupeuse et acide, ce qui fait bien ressortir l'inertie de la triisobutylamine, puisque cette base se trouve à l'état libre dans la couche surnageante.

Le produit sirupeux, traité par la potasse, abandonne une huile, qui est transformée finalement en chloroplatinate de triisobutylamine.

Le liquide incolore, qui n'avait pas été transformé, fut remis en tube, et chauffé vingt-quatre heures à 150°. Il se forma encore deux couches, et, à l'ouverture du tube, il se dégagea des torrents d'isobutylène.

Quatrième expérience.

Je voulus voir si le degré de dilution de la liqueur pouvait avoir ici une influence marquée. Je chauffai deux tubes à la fois à 150°, en mettant le double d'alcool dans l'un. A l'ouverture, je constatai, des deux parts, un jet

d'isobutylène. Les produits, traités par la potasse, donnèrent des bases volatiles.

Cinquième expérience.

Je recherchai alors si, en conduisant bien l'opération, il était possible d'avoir un produit pur ou presque pur. Je fis une nouvelle expérience, avec un volume d'alcool égal à celui de l'amine. Il se forma d'abord une couche surnageante, renfermant des paillettes. Cette couche alla en croissant. Une couche inférieure apparut ensuite, et augmenta à son tour. Les cristaux avaient disparu. Après quarante heures, il n'y avait plus qu'une liqueur homogène. La température n'avait pas dépassé 130°. En ouvrant les tubes, il y eut un jet impétueux d'isobutylène. La liqueur additionnée de potasse et d'eau a donné une couche surnageante ayant *exactement* le volume primitif de la triisobutylamine, et distillant à 180°-186°. La base, ainsi reproduite, a été transformée en chloroplatinate.

Action de l'iodure d'isobutyle sur la diisobutylamine en proportion équimoléculaire. — La supériorité d'énergie basique de la diisobutylamine sur la triisobutylamine se trouve très marquée ici, car la diisobutylamine agit, à froid déjà, avec une certaine rapidité sur l'iodure d'isobutyle. On voit se former de magnifiques paillettes qui, d'abord très minces, présentent les phénomènes colorés d'interférences, et qui épaississent ensuite et vont en s'accumulant. Ces paillettes sont de l'iodhydrate de diisobutylamine parfaitement pur. J'en ai recueilli dans le cours d'une préparation, et les ai laissées sécher, sans lavage préalable.

A l'analyse, $0^{gr},431$ ont donné :

Iodure d'argent .... $0^{gr},394$.

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I....................	49,42	49,42

En chauffant à 100°, l'action devient plus rapide; à 120°, elle est presque terminée; à 150°, elle l'est complètement. Le produit se compose d'iodhydrate de diisobutylamine pur et de triisobutylamine libre. La base tertiaire a été déplacée avec la plus grande facilité par la base secondaire.

Cette expérience permet d'expliquer les différences que j'ai signalées, dans les préparations des isobutylamines, par le chlorure et par l'iodure d'isobutyle. D'une part, la base tertiaire est accompagnée d'une quantité considérable de base secondaire; d'autre part, elle est presque pure. La diisobutylamine, ayant beaucoup plus d'affinité pour l'iodure isobutylique, se transforme bien plus facilement en sel de triisobutylamine. Ce sel est décomposé aussitôt, et la triisobutylamine se trouve en grande quantité, lorsque la diisobutylamine a disparu.

Si, dans l'expérience directe sur la diisobutylamine, on retrouve une bonne partie de cette base à l'état d'iodhydrate, c'est qu'elle est employée à déplacer la triisobutylamine, et qu'il manque une base plus énergique, l'ammoniaque, par exemple, pour décomposer le nouveau sel.

Remarques sur la préparation des isobutylamines en liqueur alcoolique. — Ces expériences directes sur les isobutylamines pures permettent d'interpréter les résultats différents qu'on obtient, suivant les conditions, en liqueur alcoolique.

La circonstance qui m'avait fait reconnaître les isobutylamines libres, c'était leur insolubilité dans l'eau. Leur mode de formation est le même dans l'alcool, et pour les faire apparaître il suffit d'ajouter de l'eau à l'alcool : on obtient encore une couche surnageante. Seulement les conditions physiques exercent ici une grande influence sur la vitesse des réactions. Les produits sont tout différents selon la durée de l'opération et l'élévation de la température. Ainsi, en chauffant, vers 150°, le chlorure

d'isobutyle et l'ammoniaque alcoolique, on voit un dépôt de sel ammoniac assez abondant; vers 180°, il se forme un nouveau dépôt presque égal au premier. Si on laisse refroidir à ce moment, on constate, à l'ouverture des tubes, qu'il se dégage une grande quantité de gaz. En ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique, on obtient une couche surnageante égale seulement au $\frac{1}{5}$ du volume primitif du chlorure d'isobutyle. Elle se compose presque uniquement de diisobutylamine. Si l'on arrête l'opération à 150°, à la fin de la première phase, on obtient, par addition d'eau, une couche surnageante égale aux $\frac{7}{10}$ du volume de l'éther. Cette couche se compose de chlorure d'isobutyle avec de la monobutylamine et de la diisobutylamine libres. Quand on élève la température, la progression continue, mais la base tertiaire réagit rapidement sur l'éther, en rétrogradant, et il est difficile de la conserver.

AMYLAMINES.

Action du chlorure d'amyle sur la triamylamine en proportion équimoléculaire. — Cette action est nulle à froid. J'ai chauffé douze heures à 170°; par refroidissement, le quart s'est pris en masse, et la couche surnageante a été parsemée de cristaux. A 180°, il y eut un cylindre compact de paillettes, surnagé par un liquide incolore, agité par une violente ébullition. Ce liquide bouillait encore dans le tube, à 50° : c'était de l'amylène.

A la température ambiante, il était gazeux, et je le recueillis sous l'eau. Agité avec du brome, il a donné le bromure $C^5H^{10}Br^2$.

A l'analyse, $0^{gr},207$ ont fourni :

Bromure d'argent............. $0^{gr},338$

Ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2	69,47	69,56

Le sel qui restait dans le tube après le départ de l'amylène a été repris par l'eau. Les dernières portions, comme les premières, se sont présentées en magnifiques aiguilles : c'était du chlorhydrate de triamylamine hydraté

$$HCl, Az(C^5H^{11})^3 + H^2O.$$

La transformation avait été complète, et l'équation qui l'exprime fidèlement est

$$\underbrace{Az(C^5H^{11})^3}_{\text{Triamylam.}} + \underbrace{Cl\,C^5H^{11}}_{\text{Chlorure d'amyle.}} = \underbrace{HCl, Az(C^5H^{11})^3}_{\text{Chlorhydrate de triamylamine.}} + \underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène.}}$$

Cette expérience donne la raison pour laquelle, dans la préparation des amylamines, l'action du chlorure d'amyle s'arrête à la base tertiaire. Si l'on veut pousser l'opération plus loin, on détermine la formation d'amylène.

Action de l'iodure d'amyle sur la triamylamine. — Je m'attendais, d'après les résultats que m'avait fournis la préparation des amylamines par l'iodure d'amyle, à obtenir facilement l'iodure de tétramylammonium. Cependant, c'est le dernier produit que j'aie réussi à préparer.

Première expérience, en proportion équimoléculaire.

Je chauffe douze heures à 90°. Il se forme deux couches, l'inférieure, égale au quart de l'autre et d'une teinte rosée.

Je chauffe douze heures à 150°. Les deux couches deviennent égales.

Je chauffe huit heures à 170°-180°. La couche supépérieure, limpide, est prise en une masse de paillettes incolores, la couche inférieure reste liquide et rouge. Les apparences sont les mêmes que dans l'expérience où j'ai obtenu un mélange d'iodhydrates de tri- et de diisobutylamine.

A l'ouverture du tube, il s'échappe de l'amylène.

Les paillettes incolores sont séparées de la masse pâteuse, qui s'était solidifiée par le refroidissement. Simplement lavées à l'éther, ces paillettes sont propres à l'analyse : c'est de l'iodhydrate de diamylamine pur

$$HI, Az(C^5H^{11})^2H.$$

A l'analyse, $0^{gr},414$ ont donné :

Iodure d'argent...............	$0^{gr},340$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I.....................	44,38	44,56

La masse pâteuse et rouge est dissoute dans l'eau, et additionnée d'un excès de potasse. Il surnage une couche huileuse qui, lavée et séchée, distille lentement de 200°-220°. Le liquide recueilli est additionné d'acide chlorhydrique. Il se forme aussitôt une masse solide qui, reprise par l'eau, cristallise en paillettes de chlorhydrate anhydre de diamylamine $HCl, Az(C^5H^{11})^2H$. Les dernières portions contiennent un peu de chlorhydrate de triamylamine hydraté, en belles aiguilles

$$HCl, Az(C^5H^{11})^3 + H^2O.$$

Deuxième et troisième expériences.

Je chauffe à la fois deux tubes, dont l'un contient 1^{mol} et l'autre 2^{mol} de triamylamine, pour 1^{mol} d'iodure d'amyle. Les contenus des deux tubes paraissent se comporter de même : avant 100°, ils sont remplis à chaud de paillettes ; vers 100°, les paillettes se dissolvent et une couche rosée commence à se former au fond. L'apparition de cette couche est retardée par l'excès de triamylamine, et son développement se fait moins rapidement. En portant la

température vers 180°-200°, le contenu de chaque tube se prend, immédiatement, en un cylindre compact de paillettes incolores.

A l'ouverture, il y eut un jet d'amylène. Dans le tube où il n'y avait pas eu excès de base, l'amylène s'échappait, en bouillonnant et en produisant un froid très sensible.

Dans l'autre tube, on retrouva la triamylamine excédante, en dissolvant les cristaux dans l'eau. La nature de la réaction était restée la même : le produit était de l'iodhydrate de diamylamine.

L'équation

$$Az(C^5H^{11})^3 + IC^5H^{11} = IH, Az(C^5H^{11})^2H + 2C^5H^{10}$$

montre qu'à 3^{gr},87 de triamylamine correspondent 4^{gr},856 d'iodhydrate de diamylamine. L'expérience m'a donné 4^{gr},78.

Il est remarquable que la triamylamine puisse rétrograder avec l'iodure d'amyle, tandis qu'elle se reproduit simplement avec le chlorure d'amyle, même à 210°.

Dans la préparation des amylamines par le chlorure d'amyle, j'ai indiqué que la diamylamine était en faible proportion. Je me suis procuré cette base, en quantité suffisante, par l'action de l'iodure d'amyle sur la triamylamine.

Je dois dire cependant que cette transformation est plus difficile à *conduire* que celle de la triisobutylamine à l'aide du chlorure d'isobutyle.

En effet, dès qu'une action commence entre la base et l'éther isobutyliques, elle donne du chlorhydrate de diisobutylamine, tandis qu'avec la triamylamine il se forme successivement, comme je le montrerai plus bas, de l'iodure de tétramylammonium, de l'iodhydrate de triamylamine, et enfin de l'iodhydrate de diamylamine. Les deux

premiers sels, une fois formés, rétrogradent, mais difficilement, et il peut rester une partie du deuxième.

Quatrième expérience.

Je mélange de la triamylamine et de l'iodure d'amyle en proportion équimoléculaire, et j'ajoute un volume d'alcool égal à celui de la base. Je chauffe pendant huit heures à 150°.

La liqueur ne se colore pas ou brunit à peine. A l'ouverture du tube, il se dégage un peu d'amylène. Le liquide est légèrement acide. J'évapore, et je reprends le résidu par un peu d'eau et un excès de potasse. Il se forme immédiatement un précipité d'iodure de tétramylammonium.

Il y a en outre quelques gouttelettes d'amylamines. L'iodure de tétramylammonium ressemble beaucoup à l'iodhydrate de diamylamine; mais il s'en distingue par la faculté qu'il possède de cristalliser dans les solutions de potasse.

Comme il avait été obtenu en liqueur alcoolique, j'ai contrôlé sa composition par l'analyse.

Cinquième expérience.

L'expérience précédente montre que la triamylamine, diluée dans l'alcool, peut se combiner presque entièrement avec l'iodure d'amyle. J'ai essayé d'obtenir l'iodure de tétramylammonium directement.

La triamylamine et l'iodure d'amyle, en proportion équimoléculaire, sont chauffés à 80° pendant quatre heures; il se forme des cristaux qui, malgré la constance de cette faible température, se dissolvent, et une couche rouge apparaît au fond du tube.

En continuant l'opération à la même température, la couche rouge augmente jusqu'au $\frac{1}{4}$ du volume total, puis

semble stationnaire. Je chauffe alors jusqu'à 150° ; après huit heures, la couche inférieure égale les $\frac{3}{4}$ du volume total.

A l'ouverture du tube, il se dégage un peu d'amylène.

La couche surnageante distille de 140°, point d'ébullition de l'iodure d'amyle à 233°, point d'ébullition de la triamylamine. La masse pâteuse qui restait au fond du tube cristallise en magnifiques paillettes dans une dissolution de potasse. Ces cristaux sont de l'iodure de tétramylammonium $IAz(C^5H^{11})^4$.

J'avais touché à la limite qui correspond à la formation de cet iodure.

Sixième expérience.

Pour faire ressortir la différence d'affinités entre la triamylamine et l'iodure d'amyle, d'une part; la triisobutylamine et l'iodure d'isobutyle, d'autre part, j'ai recherché si la première base se combine, à froid, avec l'éther correspondant. La combinaison a lieu effectivement ; elle paraît se ralentir après quinze jours et s'arrêter après un mois, mais la quantité du produit formé est suffisante pour l'analyse : c'est de l'iodure de tétramylammonium pur.

Action de l'iodure d'amyle sur la diamylamine en proportion équimoléculaire. — La supériorité d'énergie basique de la diamylamine est très marquée ici : après douze heures, à froid, il y a déjà une quantité considérable de paillettes. Je chauffe au bain d'huile : au bout d'une heure, la température est à 140°, et le contenu du tube semble complètement pris en masse. A l'ouverture, rien ne signale la production d'amylène.

Je reprends le produit par l'eau, il se forme une solution moyenne, avec une couche supérieure et une, inférieure. La couche supérieure, bien lavée, et additionnée

d'acide chlorhydrique, donne un sel qui cristallise dans l'eau, en magnifiques aiguilles. C'est du chlorhydrate de triamylamine hydraté $HCl, Az(C^5H^{11})^3 + H^2O$.

La couche inférieure, par addition d'eau, donne des globules liquides, qui se solidifient au contact de la potasse. Si l'on chauffe, il y a dissolution, puis, par refroidissement, cristallisation en paillettes.

Ces paillettes sont de l'iodure de tétramylammonium $IAz(C^5H^{11})^4$.

La portion moyenne a été évaporée. Le résidu est repris par l'eau, et additionné d'un excès de potasse ; il se forme une émulsion, puis une couche surnageante, qui se prend en masse par refroidissement ; en outre, il y a des paillettes au sein de la liqueur. Le sel qui subsiste ainsi, en présence de la potasse, est de l'iodure de tétramylammonium. Mais il est imprégné d'une base, qu'il faut recueillir. A cet effet, j'ajoute un grand volume d'eau, je chauffe et je décante tiède. Je sépare ainsi une huile, que je lave et que j'additionne d'acide chlorhydrique.

Le sel formé, repris par l'eau, cristallise en magnifiques paillettes : c'est du chlorhydrate anhydre de diamylamine $HCl, Az(C^4H^9)^2H$.

En résumé, l'action de l'iodure d'amyle sur la diamylamine est très énergique et très rapide. Elle conduit à l'iodure de tétramylammonium.

Une partie de la triamylamine n'a pas été transformée, et se trouve à l'état libre. Quant à la diamylamine, toute la portion qui n'a pas *progressé* a été employée à déplacer la triamylamine, et se trouve à l'état de sel.

Remarques sur la préparation des amylamines par le chlorure d'amyle et l'ammoniaque alcoolique en proportion équimoléculaire. — Quand on prépare de cette façon les amylamines, comparativement avec les isobutylamines,

on s'aperçoit que le premier dépôt de sel ammoniac ne commence que bien plus tard et se continue plus régulièrement.

En prolongeant l'action jusqu'à 180°, on constate à l'ouverture du tube un dégagement d'amylène.

Dans la liqueur, qui surnage le sel ammoniac, se trouvent des paillettes. Par addition d'eau, il ne se forme pas de couche huileuse. Les paillettes restent à peu près insolubles. Cristallisées dans l'eau, elles se présentent en aiguilles de chlorhydrate de triamylamine hydraté

$$HCl, Az(C^5H^{11})^3 + H^2O.$$

Si l'on interrompt l'action à 150°, on ne trouve pas d'amylène ; par addition d'eau, il se forme une couche surnageante égale à la moitié du volume du chlorure d'amyle. Cette couche se compose de chlorure d'amyle et d'amylamines primaire et secondaire.

Quand on élève la température, il y a progression jusqu'à la triamylamine, puis la triamylamine se reproduit à l'état de sel, avec élimination d'amylène.

Le chlorhydrate de triamylamine, formé dans cette dernière phase, subsiste, parce qu'il n'y a plus de bases libres, capables de le décomposer.

CAPRYLAMINES.

Dans les expériences que j'ai rapportées sur la préparation des caprylamines, j'attribuais la formation du caprylène à la réaction de la dicaprylamine sur le chlorure ou l'iodure de capryle. Comme M. Bouis a démontré que le caprylène se forme très facilement, il importait d'établir qu'il ne résultait pas ici d'une simple décomposition des éthers, mais bien de leur action sur la dicaprylamine.

Il était intéressant, en outre, de savoir si la dicapryl-

amine se reproduisait simplement, ou bien si elle rétrogradait.

Action de la dicaprylamine sur le chlorure de capryle en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 170° pendant douze heures. Par refroidissement, il ne se dépose pas de cristaux. Après vingt-quatre heures, des mamelons commencent à se former sur les parois du tube et augmentent visiblement pendant deux jours.

Je décante le liquide et je distille. Je trouve peu de caprylène. Je remets le liquide examiné dans le tube et je chauffe à 190°. Le dépôt augmente considérablement; mais il est loin d'être en rapport avec la masse compacte que j'obtenais dans les séries inférieures. Je continue à chauffer pendant douze heures, en portant la température à 220°. Le dépôt n'augmente pas. Je recueille le liquide et je distille.

Le produit qui passe est lavé à l'acide chlorhydrique, pris à l'eau et additionné de brome. J'obtiens ainsi du bromure de caprylène. Le résidu de la distillation est sirupeux. Je l'ajoute aux mamelons d'abord déposés. Je fais bouillir le tout avec de l'eau; il se forme une couche huileuse. Je filtre, la couche huileuse se solidifie; la liqueur aqueuse est abandonnée à l'évaporation spontanée: elle fournit des paillettes de chlorhydrate de dicaprylamine $HCl, Az(C^8H^{17})^2H$, reconnu pur, à l'analyse.

La matière brune restée sur le filtre est épuisée par l'eau bouillante, et donne le même sel.

Action de la dicaprylamine sur l'iodure de capryle en proportion équimoléculaire. — Je chauffe à 150° pendant douze heures; je ne vois, après refroidissement, aucun cristal.

Je chauffe à 190° pendant douze heures encore; aucun dépôt ne se forme.

Je recueille le liquide et je distille. Il passe une grande proportion de caprylène. Le résidu, extrêmement siru-

peux, est imprégné de dicaprylamine et d'iodure de capryle. Par addition d'eau et de potasse, il se sépare une couche surnageante, qui est un mélange d'éther et de bases.

La majeure partie passe de 200°-260°, puis le thermomètre redescend à 240°. Il reste un résidu solide qui, repris à part, est décomposé par la potasse : il résultait de la réaction de l'iodure de capryle et des bases, pendant la distillation.

Ces expériences directes sur la dicaprylamine montrent que son action sur les éthers capryliques donne lieu à la production du caprylène; mais on ne peut manquer de s'apercevoir que la transformation se fait plus difficilement, et à une température plus élevée que dans la préparation même des caprylamines. Cette différence s'explique, si l'on remarque que, dans les expériences analogues, exécutées dans d'autres séries, il peut y avoir, suivant la température, plusieurs transformations successives ayant chacune leurs limites. Or, dans la préparation même des caprylamines, le chlorhydrate de dicaprylamine est à chaque instant décomposé par l'ammoniaque, et la dicaprylamine est *indéfiniment* apte à réagir sur l'éther, avec une grande vitesse.

BENZYLAMINES.

Action de la tribenzylamine sur le chlorure de benzyle en proportion équimoléculaire. — La tribenzylamine se dissout à froid déjà dans le chlorure de benzyle [1]; la solution est complète dès qu'on chauffe un peu.

J'ai opéré dans un matras sur 30gr de tribenzylamine et 13gr,23 de chlorure de benzyle. A 150°, de belles et longues aiguilles se subliment à la naissance du col.

---

(1) Le chlorure de benzyle est un dissolvant assez puissant de la tribenzylamine.

Je chauffe à 170°, les aiguilles augmentent; mais, après refroidissement, il reste encore une masse un peu fluide.

Je chauffe à 170°-180°, et laisse refroidir. La cavité du matras est hérissée d'aiguilles, comme l'intérieur d'une *géode*.

A l'ouverture du tube, je ne constatai point de dégagement gazeux.

Les grandes aiguilles blanches, qui s'étaient sublimées, furent recueillies à part.

L'analyse montra qu'elles étaient du chlorhydrate de tribenzylamine pur.

Une prise d'essai, chauffée graduellement au bain d'huile, se sublima parfaitement à 170°, et fondit à 212°, en se décomposant un peu.

La masse principale retirée du matras paraissait composée du même sel imprégné de chlorure de benzyle. Je laissai évaporer ce liquide, dont la présence eût gêné les traitements ultérieurs. Je mis la masse solide en digestion avec l'éther, jusqu'à décoloration complète. J'ai ensuite repris par une grande quantité d'eau bouillante. Une partie s'est dissoute, une autre s'est transformée en globules demi-fondus, qui occupaient tantôt le fond et tantôt la surface de la liqueur. Par refroidissement, la portion dissoute a cristallisé en fines aiguilles, et la masse fondue est devenue compacte et dure. En reprenant cette masse par l'eau, on en dissout une partie, il reste encore un résidu fondu. Ce résidu est repris par l'alcool, où il se dissout assez difficilement. De belles lames transparentes se déposent par refroidissement. Elles sont très solubles dans l'éther et fondent exactement à 91° c'est de la tribenzylamine, qui est d'ailleurs en petite quantité. La liqueur alcoolique est évaporée à moitié, elle abandonne de grandes aiguilles, qui sont du chlorhydrate de tribenzylamine pur.

Par une nouvelle évaporation, on obtient un mélange de

tribenzylamine et de chlorhydrate de tribenzylamine, qui se déposent à la fois.

Dans la première étude que j'avais faite de la tribenzylamine, j'avais reconnu qu'elle avait une certaine solubilité dans l'eau chaude. Je recherchai si les cristaux en aiguilles, qui s'étaient déposés après le premier traitement, n'étaient pas mélangés de tribenzylamine.

Je les repris par une nouvelle quantité d'eau, et je constatai que, cette fois encore, il restait une masse solide imprégnée d'une matière fondue, qui refusait de se dissoudre. C'était un résultat de la dissociation du chlorhydrate de tribenzylamine.

Ce sel se décompose partiellement pendant l'ébullition, et la tribenzylamine, devenue libre, fond et entoure le sel qui n'est pas encore dissous.

Une partie de la tribenzylamine, mais très faible, est entrée en solution ; elle se dépose dès qu'on cesse de chauffer, en minces lames, qui passent, en épaississant, par toutes les couleurs du spectre. Les aiguilles de chlorhydrate de tribenzylamine apparaissent plus tard. Si l'on chauffe en cet état, le chlorhydrate de tribenzylamine se dissout, sans se dissocier davantage, et la tribenzylamine, qui s'était déposée, fond en petits globules denses.

On décante chaud, les globules de tribenzylamine restent. La liqueur, en refroidissant, ne donne plus les lames colorées de la tribenzylamine; les premiers cristaux qui apparaissent sont les aiguilles du chlorhydrate de cette base.

Si l'on chauffe encore les cristaux dans leur eau mère, ils se dissolvent complètement, et l'on ne voit plus de globules fondus de tribenzylamine.

La substance est parfaitement propre à l'analyse.

En dissolvant une prise d'essai dans l'eau pure, on constate qu'il y a encore dissociation ; en ajoutant une goutte

d'acide nitrique, la tribenzylamine libre est saturée, et la dissolution devient complète.

Par addition de nitrate d'argent, on a le précipité de chlorure argentique, qu'on doit laver, ainsi que le filtre, avec une grande quantité d'eau bouillante, parce que le nitrate de tribenzylamine est très peu soluble, et cristallise avec la plus grande facilité.

Moyennant toutes ces précautions, $0^{gr},390$ de chlorhydrate de tribenzylamine $HCl, Az(C^7H^7)^3$ ont donné :

Chlorure d'argent............ $0^{gr},171$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Cl.................	10,83	10,97

De tout cet exposé, il résulte que le produit cristallisé obtenu dans l'opération était du chlorhydrate de tribenzylamine. La tribenzylamine retrouvée, dans les traitements ultérieurs, provenait de la dissociation du chlorhydrate. Le lavage préalable de la matière par l'éther n'avait séparé que très peu de tribenzylamine, et le chlorure de benzyle n'était qu'en toute petite quantité.

Je n'ai pas pu mettre le *benzylène* en évidence, ce qui s'accorde avec l'opinion généralement admise, d'après laquelle le benzylène proprement dit, C^7H^6, n'existerait pas à l'état libre.

MÉTATOLYLAMINES.

Lorsqu'on veut préparer les métatolylamines en maintenant la température à 150°, il reste une couche surnageante, composée de chlorure de métatolyle et de trimétatolylamine.

J'ai étudié les réactions qui s'accomplissent, lorsqu'on élève la température à 180°. Par refroidissement, la

couche supérieure est prise en une masse de fines aiguilles. La substance est pressée et reprise par l'alcool : c'est du chlorhydrate de trimétatolylamine.

La trimétatolylamine se comporte donc comme la tribenzylamine : elle se reproduit à l'état de sel, par l'action du chlorure de métatolyle.

Le métatolylène est difficile à mettre en évidence.

STYROLYLAMINES.

Je chauffe un mélange de chlorure de styrolyle et de distyrolylamine, pendant quelques heures à 170°-180°. J'obtiens une masse pâteuse, contenant un peu de chlorure de styrolyle. Je laisse évaporer ce corps, qui eût gêné les traitements ultérieurs. Je reprends le résidu par l'eau, une portion se dissout, une autre reste fondue. La première partie, par évaporation spontanée, donne des paillettes de chlorhydrate de distyrolylamine, et quelques aiguilles peu solubles, qui ressemblent aux chlorhydrates de tribenzylamine et de trimétatolylamine.

Les apparences changent, mais le fond reste le même quand la distyrolylamine et le chlorure de styrolyle réagissent dans la préparation première des styrolylamines.

En portant la température à 180°, la couche surnageante reste liquide, contrairement à ce qui arrive pour les métatolylamines. Cette différence tient à ce que la formation du carbure diatomique commence à la base secondaire, et qu'il reste assez d'ammoniaque pour mettre cette base indéfiniment en liberté. Aussi le styrolène va-t-il en s'accumulant. Le produit liquide est rectifié. Les premières portions sont lavées à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis additionnées de brome. Chaque goutte, en tombant, est décolorée. Par évaporation spontanée, il se produit de magnifiques arborescences de bromure de styrolène. Elles sont imprégnées à leur base d'un liquide siru-

peux. Je les lave à l'alcool, et j'obtiens le bromure de styrolène parfaitement pur

$$C^8H^8Br^2.$$

A l'analyse, 0^gr^,209 ont donné :

Bromure d'argent........... 0^gr^,2975

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
Br^2	60,57	60,60

CONCLUSION [1].

Cette nouvelle étude sur les monamines transforme complètement leur théorie générale, et met au jour des propriétés jusque-là inconnues.

Il arrive fréquemment que les amines obtenues par le procédé d'Hofmann se présentent, en abondance, à l'état de liberté.

Les équations simultanées, dites *d'Hofmann*, ne sont pas d'accord avec cet état, qui résulte au contraire très naturellement du déplacement des amines les plus faibles par d'autres bases plus puissantes, amines ou ammoniaque. Les différents produits, fournis par une même opération, au lieu de se former simultanément, résultent d'une série de transformations successives.

---

(1) J'ai donné quelques détails sur la préparation de l'un des éthers que j'ai eu à mettre en œuvre, le *chlorure d'isobutyle*.

Mais plusieurs considérations, intéressantes pour cet éther, en particulier, ne s'appliquent pas à tous ceux que j'ai préparés. Je me suis efforcé, pour tous ces éthers, de réaliser les conditions les meilleures de rendement, de rapidité et de *pureté*. J'ai dû, dans ce Mémoire, nécessairement très long, passer sous silence tout ce qui n'était pas essentiel au sujet. Mais je me réserve de publier mes observations, en les complétant, dans un autre Mémoire.

La condition qui assure la possibilité de ces transformations est le déplacement, entier ou partiel, des amines déjà formées.

Le résultat définitif dépend des vitesses relatives de toutes les réactions, et des affinités diverses des amines pour les éthers et pour leurs acides.

Si les bases tertiaires sont puissantes, elles sont capables de *s'unir* aux éthers, en donnant naissance aux sels d'ammoniums quaternaires, et l'état final est celui de combinaison.

Le plus souvent, il y a une limite à la progression.

Il reste en présence une amine et un éther, sans qu'il y ait *union*.

Si l'on veut pousser l'opération plus loin, l'amine se reproduit à l'état de sel, ou même elle rétrograde.

Comme conséquence, il y a ÉLIMINATION d'un carbure diatomique ([1]).

Que le carbure provienne de l'éther seul, on de l'éther et de l'amine à la fois, le fait de sa production est en harmonie avec ce qu'on peut appeler, d'après M. Berthelot, la *théorie de l'éthylène*.

Quelle que soit la vue adoptée, il faudra toujours, *en fait,* tenir le plus grand compte du carbure.

Il est certaines préparations d'amines où il devient le produit principal, en vertu des transformations successives qui aboutissent à sa production : tel est le cas des caprylamines et des styrolylamines. La connaissance des conditions exactes qui en favorisent le développement permet de s'y opposer, en réalisant des conditions différentes. C'est ainsi qu'en doublant l'ammoniaque on empêche la dicaprylamine de se transformer, et elle va en s'accumulant.

La production d'un carbure diatomique est un indice

([1]) *Voir* la note au bas de la page 543.

précieux de la nature des réactions. On devra toujours le consulter, dans l'application d'une règle célèbre qui fixait le *degré* d'une amine par le *nombre* d'opérations successives nécessaires pour la transformer *intégralement* en sel d'ammonium quaternaire.

Cette règle suppose qu'en général il est possible d'arriver à la base quaternaire; elle ne tient pas compte des phénomènes de reproduction, observés par plusieurs chimistes et Hofmann lui-même [1], et encore moins des phénomènes de rétrogradation que j'ai découverts, et qui se produisent très fréquemment.

---

[1] Même avec l'iodure d'éthyle.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIII (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XIII (6e SÉRIE).

11426 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.